

Title	放射性廃棄物の固化処理と海洋投棄処分とに関する研究 : セメントなどによる固化処理法と固化体の海洋処分に伴う影響とを中心として( Dissertation_全文 )
Author(s)	寺島, 泰
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	1969-11-24
URL	<a href="http://dx.doi.org/10.14989/doctor.r1512">http://dx.doi.org/10.14989/doctor.r1512</a>
Right	
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	author

工 第  
144

# 放射性廃棄物の固化処理と 海洋投棄処分に関する研究

— セメントなどによる固化処理法と固化体  
の海洋処分に伴う影響とを中心として —

昭和44年5月

寺 島 泰

# 放射性廃棄物の固化処理と 海洋投棄処分に関する研究

— セメントなどによる固化処理法と固化体  
の海洋処分に伴う影響とを中心として —

昭和44年5月

寺 島 泰

# 目 次

第1章	序 論	1
第1節	緒 言	1
第2節	放射性廃棄物処理・処分の基本概念	1
第3節	放射性廃棄物の処理方式	4
3-1	放射性廃棄物の起源と性状	4
3-2	物理的・化学的濃縮処理の概要	10
3-3	最終処分を前提とした固化処理	12
3-3-1	高放射性廃液の固化処理法	12
1)	再処理廃液の貯蔵に関する問題点	12
2)	固化処理法の概要	14
3-3-2	中ないし低放射性廃棄物の固化処理	21
1)	アスファルト固化処理	21
2)	セメントおよびコンクリート固化	23
第4節	最終処分の方式	23
4-1	環境への放出希釈処分	24
4-2	生活環境からの隔離処分	24
4-2-1	半永久的保管廃棄	25
4-2-2	地中処分	25
4-2-3	海洋投棄処分	27
1)	投棄処分の実績	27
2)	処分の計画と処分海域の選定	29
3)	投棄体に必要な性状	30
4)	海洋投棄処分の影響評価と規制方法との基礎	31
第5節	本研究の目的および概要	32
5-1	わが国における処理・処分に関する問題点のまとめ	32
5-2	研究の目的と概要	34
	参考文献	36
	附 図	43



第2章	セメントあるいは含水硬化樹脂による放射性廃棄物の固化に関する研究	45
第1節	緒 論	45
第2節	セメントを用いた放射性廃棄物の固化法	47
2-1	概 説	47
2-2	液状廃棄物の固化に対する共存化学成分の影響	48
2-2-1	緒 言	48
2-2-2	実験方法	48
2-2-3	Workability に対する可溶性塩類、難溶性水酸化物の影響	51
2-2-4	圧縮強度に対する可溶性塩類、難溶性水酸化物の影響	55
2-2-5	圧縮強度に対する廃液中の酸、アルカリの影響	57
2-3	無機、有機イオン交換体の固化	59
2-3-1	緒 言	59
2-3-2	イオン交換体および実験方法	59
2-3-3	Workability からみた最適配合	60
2-3-4	圧縮強度について	62
2-4	Purex 法による核燃料再処理模擬廃液の固化	65
2-4-1	緒 言	65
2-4-2	模擬廃液および実験方法	65
2-4-3	固化条件に関する基本的検討	67
2-4-4	圧縮強度に影響する各種因子の検討	69
2-4-5	要約と問題点	72
第3節	含水硬化樹脂による放射性廃棄物の固化	73
3-1	緒 言	73
3-2	含水硬化樹脂の特性	74
3-2-1	含水硬化樹脂の種類	74
3-2-2	ゲルの生成と構造、性質	75
3-3	アクリルアミドを主剤とするゲル生成法に対する共存化学成分の影響	76
3-3-1	緒 言	76
3-3-2	実験材料および実験方法	77
3-3-3	実験結果と考察	78

3-4	結 論	81
第4節	高静水圧下における固化体の安定性	82
4-1	緒 言	82
4-2	実験方法	82
4-3	実験結果および考察	84
4-3-1	容器に密封した含水硬化樹脂固化体の耐圧性	85
4-3-2	容器に密封したセメント固化体の耐圧性	85
4-3-3	非密封セメント固化体の耐圧性	90
4-4	結 論	92
第5節	結 語	94
	参考文献	96
	附 図	99
第3章	固化体中放射性核種の溶出に関する研究	105
第1節	概 説	105
第2節	セメントミルク中における放射性核種の挙動に関する研究	106
2-1	セメントミルク中における放射性核種の吸着性と形態とについて	106
2-1-1	緒 言	106
2-1-2	セメント水和物に対する放射性核種の吸着性	106
1)	対象とする放射性核種	107
2)	担体および塩類	108
3)	実験操作	108
4)	実験結果および考察	109
2-1-3	セメントミクル液相における放射性核種のコロイド的挙動	112
1)	実験方法	112
2)	実験結果および考察	113
2-2	化学処理沈殿物に含まれる $^{90}\text{Sr}$ , $^{137}\text{Cs}$ のセメントミルク中における安定性	115
2-2-1	緒 言	115
2-2-2	水酸化物沈殿、炭酸塩沈殿および磷酸塩沈殿法によって生成された沈殿物 中の $^{90}\text{Sr}$ の安定性	116

1)	$^{90}\text{Sr}$ の沈殿除去法について	116
2)	実験方法	117
3)	実験結果および考察	118
2-2-3	シアノ鉄複塩沈殿法によって生成された沈殿結晶中の $^{137}\text{Cs}$ の安定性	122
1)	シアノ鉄複塩沈殿法について	122
2)	実験方法	123
3)	実験結果および考察	123
2-3	$^{137}\text{Cs}$ および $^{90}\text{Sr}$ に対する粘土鉱物のイオン交換吸着性能と、セメント ミルク中における性能の安定性	125
2-3-1	緒言	125
2-3-2	$^{137}\text{Cs}$ に対する交換吸着性能の安定性	126
1)	実験方法	126
2)	イオン交換性能の評価方法	127
3)	実験結果および考察	129
2-3-3	$^{90}\text{Sr}$ に対する交換吸着性能の安定性	136
1)	実験方法	136
2)	実験結果および考察	136
2-4	結語	138
第3節	固化体中放射性核種の溶出機構と長期的溶出、漏出の推定とに関する研究	
	ーセメント固化体および含水硬化樹脂固化体を中心としてー	140
3-1	緒言	140
3-2	溶出機構に関する理論的考察	140
3-2-1	溶出の律速過程について	140
3-2-2	固化体表面での溶解速度あるいは境界層拡散速度によって律速される 溶出	141
3-2-3	固化体内での拡散速度によって律速される溶出	145
1)	非多孔性固化体中放射性核種の拡散溶出	145
2)	多孔性固化体中放射性核種の拡散溶出	147
3-3	セメント固化体中 $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{60}\text{Co}$ の溶出機構	151
3-3-1	緒言	152
3-3-2	実験方法	152

3-3-3	溶出に対する境界層拡散速度の影響	154
3-3-4	長期溶出実験の結果と溶出機構の解析	155
1)	長期溶出実験結果についての全般的な考察	155
2)	溶出機構の解析	157
3-3-5	溶出に対する温度、圧力の影響	161
3-4	塩類、化学処理沈殿物、無機イオン交換体とともにセメント固化された <sup>137</sup> Cs、 <sup>90</sup> Srの溶出	162
3-4-1	緒言	162
3-4-2	実験方法	163
3-4-3	実験結果および考察	164
3-5	化学処理沈殿物を含む含水硬化樹脂(ゲル)中の <sup>137</sup> Cs、 <sup>90</sup> Sr、 <sup>60</sup> Co、 <sup>106</sup> Ruの溶出	168
3-5-1	緒言	168
3-5-2	実験方法	168
3-5-3	実験結果の解析および考察	169
3-6	長期的な溶出と漏出との推定	172
3-6-1	溶出速度、溶出量に関する考察	172
1)	固化体表面の溶解に基づく溶出について	172
2)	固化体表面浅層からの拡散溶出について	173
3)	内部拡散による溶出について	173
3-6-2	容器からの漏出	175
1)	固化体と容器壁あるいは被覆における拡散が律速する場合の漏出	175
2)	容器壁や被覆中での拡散が律速する漏出	176
3-7	結語	178
第4節	多孔体内における拡散と有効拡散係数の測定法とに関する研究	180
4-1	概説	180
4-1-1	緒言	180
4-1-2	多孔体内の拡散と有効拡散係数	180
4-2	有効拡散係数の測定に関する理論的考察	182
4-2-1	定常拡散を利用した測定法	182
4-2-2	非定常拡散を利用した測定法	182

4-2-3	理論式の数値解析および検討	188
4-3	実験材料、装置および実験方法	191
1)	多孔体および拡散装置	191
2)	多孔体の空隙率、透水係数の測定方法	193
3)	拡散実験方法	194
4-4	実験結果および考察	196
4-4-1	多孔体の物理的特性	196
4-4-2	合成樹脂製硬質多孔体、セメントペースト、モルタル、含水硬化樹脂 中における $\text{NH}_4^+$ , $^3\text{H}_2\text{O}$ の有効拡散係数	198
1)	実験結果の解析方法	198
2)	多孔性樹脂内における $^3\text{H}_2\text{O}$ , $\text{NH}_4\text{Cl}$ の有効拡散係数	199
3)	セメントペーストおよびモルタル中における $^3\text{H}_2\text{O}$ の有効拡散係数	201
4)	含水硬化樹脂中における $^3\text{H}_2\text{O}$ の有効拡散係数	202
4-5	結 語	204
	参考文献	206
	附 図	211

第4章	海洋における放射性物質の物理化学的挙動と深海からの輸送現象とに関する研究	247
第1節	緒 言	247
第2節	海水中における放射性核種の物理化学的挙動	247
2-1	はしがき	247
2-2	海水中元素の形態と挙動とに関する基礎	248
2-2-1	海水の化学組成と元素の存在形態	248
2-2-2	元素の存在形態に関連する主要な因子	254
2-3	浮遊懸濁物による放射性核種の吸着・濃縮に関する実験的検討	257
2-3-1	従来の研究と実験の目的	257
2-3-2	実験装置および実験方法	257
2-3-3	実験結果および考察	261
1)	海水中懸濁物の量と組成	261
2)	懸濁物による放射性核種の吸着・濃縮	263

第3節	深海における放射性核種の物理的輸送	273
3-1	はしがき	273
3-2	深海における流動と混合とに関する基礎	274
3-2-1	海洋の成層構造および深海水の流動	274
3-2-2	深海における混合と拡散	278
1)	鉛直混合	278
2)	水平混合	281
3)	深海水の滞留時間	283
3-3	深海底から表層への物理的輸送に関する試算方式	284
3-3-1	従来の研究	284
3-3-2	物理的輸送のモデルに関する基礎的検討	289
1)	検討の方針	289
2)	深海での物理的輸送に関連する因子と輸送の基本式	289
3)	定常輸送	290
4)	非定常の輸送	297
第4節	総 括	299
参考文献		302
附 図		309

第5章	水産生物による放射性核種の濃縮に関する研究	317
第1節	概 説	317
1-1	緒 言	317
1-2	水産生物の放射能汚染とその影響	318
1-3	従来の研究の概要と問題点	318
第2節	汚染経路と濃縮性に関する定性的考察	320
2-1	環境水中放射性核種の水産生物への移行経路	320
2-1-1	直接的汚染経路	320
2-1-2	間接的汚染経路	321
2-2	水産生物による放射性核種の濃縮性と濃縮係数	323
2-2-1	生物による元素の濃縮と選択性	323

2-2-2	水産生物—環境水間の元素の平衡関係と濃縮係数	325
2-2-3	濃縮の選択性と差別係数	326
2-2-4	水産生物の組織や器管、個体、集団間における濃縮係数、差別係数の関係	327
2-2-5	濃縮係数の測定法とその問題点	328
第3節	濃縮機構の定量的表現法に関する研究	333
3-1	水産生物による放射性核種の濃縮機構	333
3-1-1	濃縮パターンの数式モデル	333
3-1-2	直接的、間接的汚染機構のモデル化	335
3-1-3	モデルに基づく濃縮係数とその意義	338
3-1-4	モデルの適用範囲	343
3-2	環境水の非定常汚染に伴う水産生物の直接的汚染の解析	346
3-2-1	定常汚染に伴う濃縮	346
3-2-2	指数型濃度変化に伴う濃縮	347
3-2-3	周期的濃度変化に伴う濃縮	349
3-2-4	拡散型濃度変化に伴う濃縮	350
第4節	直接的汚染に関する実験的検討	352
4-1	実験目的	352
4-2	実験方法	352
4-2-1	試料生物と放射性核種	352
4-2-2	試料生物の養殖方法	353
4-2-3	水中核種濃度と濃度変化の形式	353
4-2-4	測定試料の調整および測定方法	354
4-3	実験結果の解析と考察	355
4-3-1	定常汚染に伴う $^{137}\text{Cs}$ の濃縮	355
4-3-2	非定常汚染に伴う $^{137}\text{Cs}$ の濃縮	356
第5節	総括	358
参考文献		359
附 図		366
第6章	結 論	379

# 第 1 章 序 論

## 第 1 節 緒 言

原子力利用開発の進展に伴い、生成される放射性廃棄物の量も飛躍的に増大しつつあるが、これらは再利用する価値がほとんどなく、また直接、間接的に生物体に放射線学的影響を及ぼすものであるから、安全かつ経済的に処理処分することがきわめて重要な問題となる。

従来わが国においては、放射性核種の物理、化学、生物学的な濃縮を目的とする放射性廃棄物処理が主要な課題であったが、研究面および実際面でもみるべき成果が得られ、現在一応の基礎技術が確立されていると考えられる。他方、有害な影響を及ぼすことなく環境へ希釈処分し得る比較的少量の放射性廃棄物を除けば、濃縮処理後の廃棄物や未処理の廃棄物として大部分の放射性廃棄物が暫定的に保管廃棄されており、最終的な処分に関する実際面での経験はきわめて少ない。したがってまた、原子力発電や使用済核燃料再処理の実施によって大量に生成される放射性廃棄物を含め、環境へ放出しえない放射性廃棄物に対し最終処分の方式および技術を確立することが、現在重要な問題の一つとなっている。

一方、国土狹隘、人口稠密なわが国では、放射性廃棄物の陸上処分に関する安全性を確保し難く、地理地勢的な特殊性もあって海洋への投棄処分が考慮されているが、これはまた希釈放出処分を別とすれば、現行法で認められた唯一の最終処分法でもある。しかし蛋白源の主要部分を水産資源に依存するわが国の特殊性からして、その安全性の検討が重要な課題であり、またその成否が原子力利用開発の今後の鍵ともなっている。

こうした観点から本論文では、放射性廃棄物の海洋投棄処分に関連する多くの問題のうちからいくつかの基礎的問題をとりあげて検討し、処理処分技術の開発、安全性の評価という問題の一端を解明しようとするものである。その結果を述べるに先立ち、本章では放射性廃棄物の処理と処分との相互関係、処分を前提とした固型化処理、最終処分の方式と海洋投棄処分の占める位置、海洋投棄処分の問題点などを考察し、本研究の目的と意義とをさらに明確にしたい。

## 第 2 節 放射性廃棄物処理、処分の基本概念

原子力施設により生産される放射性物質、あるいは副産物として生じる核分裂生成物を有効に利



用することには、技術的にも経済的にもおのずから限度があり、その結果として放射性廃棄物が生じるが、その中に含まれる放射性物質が生物にとって有害なものであるからには、それらを安全かつ経済的に管理（management）することが重要な問題となる。

ここでいう管理とは、放射性廃棄物の発生源から環境中に至るまで、放射性廃棄物に対してなされる努力のすべてをさす広義のものであるが、その主要な内容を大別すると、まず発生源においては分別貯留といった狭義の管理（control）の分野があり、終点においては環境汚染問題につながる最終処分（ultimate disposal）の分野があり、この両端の間を接続分担する処理（treatment, processing）および暫定的処分の分野がある。それぞれの分野においてはさらに細分化された努力があるが、それらの相互の関連は図1-1のように示すことができる。

表 1 - 1 放射能レベル区分

種 類	レ ベ ル	濃 度
固 体 状	高 レ ベ ル	$1 \text{ mCi/cm}^3$ 以上
	中 レ ベ ル	$1 \text{ mCi/cm}^3 \sim 1 \mu\text{Ci/cm}^3$
	低 レ ベ ル	$1 \mu\text{Ci/cm}^3 \sim 10^{-3} \mu\text{Ci/cm}^3$
	極 低 レ ベ ル	$10^{-3} \mu\text{Ci/cm}^3$ 以下
液 体 状	極 高 レ ベ ル	$100 \text{ mCi/cm}^3$ 以上
	高 レ ベ ル	$100 \text{ mCi} \sim 1 \text{ mCi/cm}^3$
	中 レ ベ ル	$1 \text{ mCi/cm}^3 \sim 10^{-3} \mu\text{Ci/cm}^3$
	低 レ ベ ル	$10^{-3} \mu\text{Ci/cm}^3 \sim 10^{-6} \mu\text{Ci/cm}^3$
	極 低 レ ベ ル	$10^{-6} \mu\text{Ci/cm}^3$ 以下

従来わが国における放射性廃棄物管理の分野においてもっとも主要な位置を占めてきたのは放射性廃棄物処理、とくに分離、減容などの操作による放射性核種の濃縮を目的とした処理の問題であったといえる。一般的にいつて放射性廃棄物のうちでも放射能レベルが低く、人間に影響を及ぼさない程度にまで環境中で十分に希釈されることが明らかな場合は、そのまま環境中に放出処分することができる。他方、直ちに最終処分できないものは、物理・化学・生物学的な処理によって放射能濃縮部分と放射能希薄部分とに分離し、前者は人間の生活環境から隔離処分し、後者は環境中に希釈されるよう放出処分することになる。わが国の場合、環境へ放出処分しうる気体、液体の放射性廃棄物量に関しては、現在の法律では濃度のみが規制の対象となっていて、ICRP勧告の空気な

らびに飲料水の職業人に対する許容濃度の  $1/10$  以下になるように要求されているので、これを満足させるように濃縮処理が行なわれている。他方、放射能濃縮部分の最終処分については地中埋没処分が禁止されており、海洋投棄処分が唯一の最終処分法として認められてはいるものの、処分の対象となる廃棄物が比較的少なく、また海洋投棄処分の具体的な方式と安全性評価の方法が確立されていないため、ほとんどが暫定的に貯蔵処分されている。したがってこうした現状から明らかなように、従来わが国においては放射性廃棄物の分離濃縮処理が広義の管理の分野における主要内容であって、その結果として処理なる語は濃縮処理を、処分なる語は放射能希薄部分の放出処分あるいは濃縮部分の貯蔵処分を意味し、あるいはまた処理なる語をもって以上のような処分を含ませる傾向さえあった。

しかし欧米においてはすでにみられるように、わが国においても原子力発電を筆頭とする原子力開発が急速に進められつつあり、核燃料再処理施設をはじめ、各種の原子力施設において生成される放射性廃棄物量は飛躍的に増大すると予想されるが、そうした状況のもとでは従来からの処理、処分の方式のみでは対処しえず、狭義の管理、広義の処理、最終処分の分野からなる広義の放射性廃棄物管理の一貫した体系が必要となる。こうした体系の確立に関連して検討すべき問題は多いが、なかでも大量の低レベル放射性廃液に含まれる放射性核種の濃縮処理と処理水の放出処分、高レベル放射性廃棄物の暫定的貯蔵処分、貯蔵処分あるいは隔離処分を前提とした固型化あるいは安定化処理、最終的隔離処分などに関する問題が重要視されよう。そしてこれらは処理、あるいは処分という個々の分野における問題としてではなく、放射性廃棄物の発生源から最終的処分に至る管理体系のなかの問題として、安全性・経済性の両面から十分に検討されねばならない。

本論文ではとくに固型化処理と隔離処分とに関する基礎的問題をとりあげているが、以下ではこの二つの分野を中心として過去の経験や現状を概観し、問題点をさらに明確にする。したがってまたとりあげる問題の内容から明らかなように、対象とする放射性廃棄物は液状ないしは固体であって、気体廃棄物は除外される。また廃棄物はその放射能レベルによって取り扱い方が異なるので、レベル区分を設定する必要があるが、これについては国際的な基準もなく、また全ての場合に適合する普遍的、妥当な区分を考えることは不可能である。したがって本論文では便宜的に次表に示すようなレベル区分を採用することにした。核種等については特に考慮していないので、不均衡な点もあると考えられるが、一応の目安として用いることにする。また特に高レベルのものと極高レベルのものとを、また低レベルのものと極低レベルのものとを区別する必要のない場合には、それぞれを単に、高レベル、低レベルと呼ぶことにする。

### 第3節 放射性廃棄物の処理方式

#### 3-1 放射性廃棄物の起源と性状

放射性廃棄物はその出所に応じて多種多様であり、これらの管理を合理的に行なうにはあらかじめ物理・化学的性質、放射能の量的質的性質を把握しておく必要がある。放射性廃棄物の出所は従来わが国においてはラジオアイソトープを使用する各種の研究、医療機関などが主なものであったが、原子炉の利用研究や原子力発電の商業化が進められている今日、また核燃料サイクルが実施される将来においては、原子炉の冷却系、使用済燃料の冷却系、再処理工程、核燃料の採鉱、精錬、加工の工程などが主な出所であり、なかでも再処理工程で生成される廃棄物は、質、量ともに他を凌駕するものとなる。

##### 1) 核燃料再処理

原子炉内で核分裂が行なわれることによって多種多量の核分裂生成物が生成される。たとえば1 MWの出力を有する原子炉においては一日に約1 gの核分裂物質が消費され、ほぼ同量の核分裂生成物が生じる。 $^{235}\text{U}$ の場合であれば、ZnからDyにいたる37種の元素が生成し、その収率は約 $10^{-7} \sim 7\%$ にわたり、大部分のものは1秒以下から $10^9$ 年の半減期で3段階の崩壊を行なったのち安定な元素になる<sup>1)</sup>。したがって短時間後には約250種の放射性核種が核分裂生成物中に存在するが、大部分の核分裂生成物はきわめて短寿命であるので、冷却期間をおくことによってその放射能は著しく減少する。使用済燃料は再処理によって核分裂物質を回収するが、その工程で生じる廃棄物の量および性状は一般的に燃料の種類、照射時間、冷却期間、再処理の型式によって異なる。気体廃棄物も含めて液体、固体廃棄物の源と性質とを要約すると表1-2<sup>2)</sup>のようになる。

##### (i) 液体廃棄物

燃料再処理における被覆の除去、ウランおよびプルトニウムの抽出、ならびに溶媒の回収などの操作においては、高放射能のしかも大量の液体廃棄物が生成される。とくに溶媒抽出の第1段サイクルにおいて生じる廃液の比放射能はきわめて高い。

燃料被覆の除去には化学的方法と機械的方法とがあり、たとえばアルミニウム被覆は $\text{NaOH}$ あるいは $\text{NaOH} + \text{NaNO}_3$ によって、ジルコニウム被覆は $\text{NH}_4\text{F} + \text{NH}_4\text{NO}_3$ により、またステンレス鋼被覆は $\text{H}_2\text{SO}_4$ (Sulflex process)または王水(Darex Process)によって溶解する<sup>3)</sup>。一方機械的除去法は目下研究開発中であるが、この方法によれば液体廃棄物は生成されない。

表 1 - 2 燃料再処理からの廃棄物<sup>2)</sup>

源	放 射 能	主 な 組 成
気 体		
燃 料 溶 解	中	Kr, (I <sub>2</sub> ), 粒子, (H <sub>2</sub> ), NO
処 理 容 器	低	粒子, 空気, 酸
換 気	極 低	粒子, 空気,
液 体		
第 1 段抽出廃液	高	酸, 塩, 核分裂生成物
2 段以後の抽出廃液	中	同 上
使用済溶媒	低	クロシン, TBP, I <sub>2</sub> , Ru
溶 媒 洗 浄	低	NaOH, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
凝 縮 水	極 低	H <sub>2</sub> O
固 体		
フィルターケーキ	中 ~ 高	MoO <sub>2</sub> , シアン化物, SiO <sub>2</sub>
ガスフィルター	低	ガラス, 金属, アスベスト, 紙
汚 染 紙、布	低	主としてセルローズ
汚 染 機 器	低	金 属

脱被覆された燃料要素は溶解し、溶媒抽出法などを用いて再処理するが、被覆材と燃料要素とによってはそのまま溶解して脱被覆を省略しうる。被覆材を除いた金属ウランおよび酸化ウランは HNO<sub>3</sub> で溶解し、りん酸トリ-n ブチル (TBP) で抽出する Purex process が採用され、<sup>4)</sup> ウラン-モリブデン合金にもほぼこれと同様のプロセスが用いられる。濃縮ウラン-アルミニウム合金は HNO<sub>3</sub> で溶解し、TBP で抽出する TBP-25 process、またはメチルイソブチルケトン (MIBK) で抽出する方法が採用され、<sup>5)</sup> 金属トリウムおよび酸化トリウム系燃料は HNO<sub>3</sub> で溶解し、TBP で抽出する Acid thorex process<sup>6)</sup> などが採用されている。このような溶媒抽出操作によって発生する廃液は、燃料中の放射能の 99.9% 以上と被覆や燃料要素の金属成分、酸などを含む高レベル廃棄物であり、通常は蒸留濃縮、あるいは中和するのみで暫定的に貯留処分されている。それぞれの燃料と溶媒抽出法による廃液の組成を表 1-3<sup>1)</sup> に示す。

その他、再処理工程では溶媒の再生によって中レベルの廃液が発生するほか、除染、分析実験、

表 1-3 代表的再処理法による生成廃液の性状<sup>1)</sup>

燃 料			再 処 理 プロセス	生成廃液量 1/g $^{235}\text{U}$ 消費量	比重	未 処 理 の 原 廃 液				
						組 成 (M)	放射能レベル ( $\frac{\text{Ci}}{\text{W}} \cdot \frac{1}{\text{I}}$ )			
							120日 冷却後	1年 冷却後	6年 冷却後	10年 冷却後
天然ウ ランま たは軽 濃縮ウ ラン	金 属	アルミニウム 被覆	Purex	1.54	1.07	$\text{H}^+$ 0.93~7 $\text{NO}_3^-$ 0.93~7	950 3.5	333 1.1	43 0.10	29 0.066
			Redox	1.23	1.18	$\text{H}^+$ 0.2 $\text{Al}^{3+}$ 1.2 $\text{Na}^+$ 0.46 $\text{NO}_3^-$ 4.1	950 3.5	333 1.1	43 0.10	29 0.066
	二 酸 物	ステンレス 銅 被覆	Zirflex			$\text{HNO}_3$ 2				
		ジルコニウム 被覆	Darex			$\text{HNO}_3$ 2				
高濃縮ウラン	アルミニウム 合金		TBP-25	1.00~0.50	1.29	$\text{H}^+$ 0.5, $\text{NO}_3^-$ 5.5 $\text{Al}^{3+}$ 1.6, $\text{SO}_4^{2-}$ 0.02 $\text{Hg}^{2+}$ 0.01	260 0.90	74 0.26	7.9 0.019	5.6 0.013
	ステンレス 銅 サーメット		Darex			$\text{H}^+$ 2.94, $\text{Cr}^{3+}$ 0.16 $\text{NO}_3^-$ 3.10, $\text{Ni}^{2+}$ 0.075 $\text{Fe}^{3+}$ 0.69, $\text{Al}^{3+}$ 0.123	330 2.5	37 0.69	22 0.048	14 0.034
	ジルコニウム 合金		フッ化物 分留		1.1	$\text{ZrF}_4$ 87 $\text{NaF}$ 6.5(wt%) $\text{LiF}$ 5.1 他 1.4	5,300 19	1,500 5.3	170 0.37	110 0.26
トリウム	アルミニウム 被覆		Thorex	1.54	1.12	$\text{H}^+$ 0.1, $\text{F}^-$ 0.05 $\text{Al}^{3+}$ 0.5, $\text{NO}_3^-$ 1.4 $\text{Hg}^{2+}$ 0.01				

洗濯などの作業や排気処理によっても大量の中ないし低レベル廃液が生じるが、中レベル廃液は蒸発濃縮して高レベル廃液と合流され、低レベル廃液は未処理のまま、あるいは化学的濃縮処理を施してから放出される。

## (ii) 固体廃棄物

脱被覆工程、とくに機械的除去工程では被覆が、また溶解工程でもジルカロイあるいはステンレス被覆片が中ないし高放射性廃棄物となる。その他、湿式処理や乾式処理によってフィルターケーキ、塩、酸化物、スラッジなどが生じる(表1-4)<sup>7)</sup>。これらはそのまま、あるいは固型化処理してから貯蔵処分される。

表 1-4 燃料再処理工場より生じる固体廃棄物<sup>7)</sup>

源	放射能レベル
湿式処理により生じるフィルターケーキ、遠心分離残渣	中 ～ 高
気体フィルター	低
汚染した紙、ぼろ、布	低
汚 染 機 器	低 ～ 高
乾式処理により生じる塩、酸化物、スラッジ	高
機械的脱被覆により生じる燃料構成要素	中 ～ 高
使用済イオン交換体	中

## 2) 原子炉運転

原子炉から生じる放射性廃棄物は炉の型式によって異なるが、一般的にみてその主な発生源は、原子炉冷却材中に溶けこんだ腐食生成物、補給冷却材中に存在する不純物および冷却材自身の中性子による放射化生成物、また燃料被覆の破損時に冷却材中に漏洩する核分裂生成物などが考えられる。

## (i) 液体廃棄物

加圧水型原子炉 (PWR) や沸騰水型原子炉 (BWR) に用いられているステンレス鋼の腐食速度は  $10 \text{ mg/dm}^2\text{-month}$  程度であり、これら腐食生成物は中性子照射により放射化し  $^{59}\text{Fe}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{51}\text{Cr}$ ,  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{56}\text{Mn}$ ,  $^{65}\text{Ni}$  などの放射性核種を生じる。また一次補給水には微量ながら  $\text{Fe}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{Si}$  などの不純物が含まれておりこれらも放射化されるほか、冷却材自身の中性子捕獲によって  $^{16}\text{N}$ ,  $^{17}\text{N}$ ,  $^{19}\text{O}$ ,  $^3\text{H}$  など生じる。さらに反跳、拡散、燃料破損などによって燃料中の核分裂生成物が冷却水中に漏洩する場合もある<sup>8)</sup>。表 1-5 には冷却水中の放射能濃度の一例を示す。

これらを含む冷却水は原子炉浄化系のフィルターと脱塩装置とにより、また発電炉の場合、タービンに供給された蒸気は復水脱塩装置によって連続的に浄化され、冷却水中の放射性核種は脱塩装置樹脂によって除去されるとともにその再生廃液が主要な液体廃棄物となる。その他、原子炉冷却系、タービン系などの機器から漏洩する冷却水 (機器ドレイン)、使用済燃料冷却池の汚染水、除染や分析実験、洗濯などによって生じる廃液があるが、機器ドレインは脱塩装置で処理されたのち冷却水の補給水として再使用される<sup>9)</sup>。その他の廃液は処理系で分離あるいは減容操作によって濃縮処理するか、放射能レベルの低い場合は復水器冷却水などとともに環境へ放出処分

表 1 - 5 原子炉冷却水の放射能濃度<sup>9)</sup>

核 分 裂 生 成 物		腐 食 生 成 物	
核 種	濃 度 ( $\mu\text{Ci}/\text{ml}$ )	核 種	濃 度 ( $\mu\text{Ci}/\text{ml}$ )
$^{131}\text{I}$ -	$6 \times 10^{-2}$	$^{18}\text{F}$ -	$4 \times 10^{-3}$
$^{132}\text{I}$ -	$6 \times 10^{-1}$	$^{54}\text{Mn}$ -	$4 \times 10^{-5}$
$^{133}\text{I}$ -	$4 \times 10^{-1}$	$^{56}\text{Mn}$ -	$5 \times 10^{-2}$
$^{134}\text{I}$ -	1	$^{65}\text{Ni}$ -	$3 \times 10^{-4}$
$^{135}\text{I}$ -	$6 \times 10^{-1}$	$^{64}\text{Cu}$ -	$2 \times 10^{-2}$
$^{136}\text{I}$ -	$1 \times 10^{-1}$	$^{65}\text{Zn}$ -	$2 \times 10^{-6}$
$^{137}\text{I}$ -	$1 \times 10^{-1}$	$^{69\text{m}}\text{Zn}$ -	$3 \times 10^{-5}$
$^{138}\text{I}$ -	$4 \times 10^{-2}$	$^{24}\text{Na}$ -	$2 \times 10^{-3}$
$^{83}\text{Br}$ -	$6 \times 10^{-2}$	$^{187}\text{W}$ -	$2 \times 10^{-4}$
$^{84}\text{Br}$ -	$2 \times 10^{-1}$	$^{58}\text{Co}$ -	$5 \times 10^{-3}$
$^{85}\text{Br}$ -	$1 \times 10^{-1}$	$^{60}\text{Co}$ -	$5 \times 10^{-5}$
$^{87}\text{Br}$ -	$1 \times 10^{-1}$	$^{59}\text{Fe}$ -	$8 \times 10^{-5}$
$^{88}\text{Br}$ -	$6 \times 10^{-2}$	$^{32}\text{P}$ -	$2 \times 10^{-5}$
$^{99}\text{Tc}$ -	$6 \times 10^{-2}$	$^{51}\text{Cr}$ -	$5 \times 10^{-4}$
$^{99}\text{Mo}$ -	$2 \times 10^{-1}$	$^{110\text{m}}\text{Ag}$ -	$6 \times 10^{-5}$
計	約 $4 \mu\text{Ci}/\text{ml}$	計	約 $9 \times 10^{-2} \mu\text{Ci}/\text{ml}$

- (注) 1. 濃度は、サンプリング直後の値である。サンプリング後 2 時間で核分裂生成物、腐食生成物の放射能濃度はそれぞれ約  $2 \mu\text{Ci}/\text{ml}$  約  $6 \times 10^{-2} \mu\text{Ci}/\text{ml}$  になると推定される。
2. 腐食生成物は、不溶性のものと可溶性のものと合計を示す。
3. 核分裂生成物濃度は、運転上の最大濃度である。

する。

### (iii) 固体廃棄物

固体廃棄物としては使用済イオン交換樹脂、フィルターケーキ、蒸発濃縮残留物、使用済制御棒、気体廃棄物処理系のフィルター、除染、分析実験によって生じる雑固体廃棄物などがあるが、暫定的に貯蔵処分することはあっても最終的には減容、固化などの処理を施してから環境へ処分することになる。

### 3) 核燃料の製造<sup>1)</sup> 10)

ウランおよびトリウム鉱石中には  $^{235}\text{U}$  および  $^{238}\text{U}$  の崩壊系列の放射性同位元素が含まれており、これらは核燃料製造工程における放射性廃棄物の源となる。核燃料の製造工程は採掘、浸出、精製、濃縮、成型加工などから成るが、採掘に際しては  $^{222}\text{Rn}$  が、また濃縮に際しては漏洩する  $\text{UF}_6$  など主として気体廃棄物が問題となり、液体廃棄物は除染作業などによってわずかに生じるのみである。成型加工においては熱間加工に使用されたソース、アスベストグローブ、耐火ルツボ、その他に可燃性物質などの固体廃棄物が生じる。

主要な廃液の発生源は浸出と精製工程である。ウランやトリウムの浸出には酸浸出とアルカリ浸出の2つの方法があるが、一般に酸浸出においては原鉱石1t当たり4tの廃液、アルカリ浸出では約1tの廃液が生じる。表1-6には浸出廃液に含まれる放射性核種とその濃度を示す。また粗製

表 1 - 6 浸出廃液中の放射能<sup>10)</sup>

核 種	濃 度 ( $\mu\text{Ci}/\text{ml}$ )
天 然 U	$3 \times 10^{-5} \sim 9 \times 10^{-8}$
$^{226}\text{Ra}$	$2.7 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-8}$
$^{231}\text{Th}$	$3.9 \times 10^{-5} \sim 2.8 \times 10^{-8}$
$^{234}\text{Th} + ^{234}\text{Pa}$	$1.2 \times 10^{-4} \sim 1.8 \times 10^{-7}$
$^{218}\text{Po}$	—
$^{222}\text{Rn}$	—

錬で得られたイエローケーキは約70%のウランを含んでおり、溶媒抽出やイオン交換法によってさらに精製される。TBPを用いた溶媒抽出処理においては処理ウラン1t当たり約4tの廃液が生じる。この廃液中の主な核種は、残留  $\text{Ra}$  および  $^{238}\text{U}$  の崩壊生成物（主として  $^{234}\text{Th}$  ,  $^{234}\text{Pa}$ ）である<sup>1)</sup>。これらの廃液は濃縮処理されるが、とくに $\alpha$ 放射体の水中許容濃度が低い点に留意せねばならない。

### 4) そ の 他

研究機関、病院、および産業界で使用されている放射性同位元素の大部分は密封線源として用いられている。これらの放射能が低下した場合には固体廃棄物として処分せねばならないが非密封の廃棄物と比べれば処分は容易である。液体廃棄物は放射性核種を取扱う各種の実験、診断、治療などによって生じるが、比較的その量も少なく、処理する場合の問題もあまりない。処理水の処分につ



いても同様であるが、わが国の場合であると処理によって濃縮された廃棄物の処分は今後の問題となっている。

### 3-2 物理的、化学的濃縮処理の概要

放射性廃棄物の処理は、分離、減容などの単位操作から成る濃縮処理と、濃縮されたものを最終処分するに当って固化あるいは安定化する処理とに大別できるが、最終的処理を行なうためには濃縮処理の内容と処理によって生じる濃縮廃棄物の性状とを知る必要がある。気体および液体廃棄物を一時的貯留し、放射性核種の減衰を待って放出する方法、また多量の水に分散させて許容濃度以下に希釈する方法なども処理操作には違いないが、技術的な問題も少なく、主として放出処分に関連した操作であると考えられる。

#### 1) 液状廃棄物の濃縮処理

液状廃棄物の濃縮処理法としては、蒸発、凝集沈殿、ろ過、吸着、イオン交換、抽出、電解、遠心脱水、凍結再融解法などがあり、このうち蒸発、イオン交換、凝集沈殿法が主要な処理法となっている。除染係数を比較すると、蒸発、イオン交換、凝集沈殿法の順となり、処理経費はこの逆になる<sup>11)</sup>。

蒸発法は中ないし高レベルの廃液を蒸発によって減容、濃縮する方法であり $10^3 \sim 10^8$ の高い除染係数が得られる。酸性、アルカリ性いずれの廃液も蒸発濃縮されるが、酸性廃液の場合は濃縮にともなって蒸発缶の腐食が、また他の廃液の場合には結晶や汚泥の生成が問題となる。したがってまた濃縮廃液は一般的にいて酸あるいはアルカリ成分濃度が高く、塩類も飽和濃度かそれに近い濃度で存在することになる。

凝集沈殿法は沈殿が生成する際に同形置換、異常混晶、吸着、内部吸着などによって放射性核種を沈殿の内部や表面に分離濃縮する方法であり、鉄、アルミニウムなど多価金属イオンの水酸化物を用いる水酸化物沈殿法、アルカリ土類金属の炭酸塩や磷酸塩を生成させる炭酸塩沈殿法、磷酸塩沈殿法、金属硫化物を生成させる硫化物沈殿法、フェロシアン、フェリシアンイオンの金属イオンとアルカリ金属イオンとの複塩形成によるシアノ鉄複塩沈殿法などがある。

処理によって生じる沈殿の性状についてみると、一般に水酸化物沈殿の圧密沈降性は低く、通常の沈殿操作では97~99%の含水率となる。したがってろ過や遠心脱水法、凍結再融解法などによってさらに減容濃縮する場合もある。水酸化物沈殿以外の沈殿法による沈殿は多くが結晶で沈降性もよく、したがって水との分離も比較的容易である。蒸発法の場合と異なって凝集沈殿法によって生成される濃縮汚泥の組成は比較的単純であるが、いくつかの沈殿法を組合わせて用いる場合、

また粘土鉱物や高分子凝集剤などを助剤として用いる場合には汚泥生成量、含水率、組成なども種々に変化する。そして一般的には、上述したような附加的な処理によってさらに減容濃縮がはかられる。表1-7にはスラッジの濃縮処理と処理後の性状とを示す。

表1-7 スラッジの濃縮処理と処理後の性状<sup>12)</sup>

処 理 法	処理後の固形分(%)	減 容 比
( 原 ス ラ ッ ジ )	( 2 ~ 5 )	( 1 )
沈 降	5 ~ 7	< 1
砂 床 ろ 過	10 ~ 15	3 ~ 4
加 圧 ろ 過	10 ~ 20	5 ~ 12
凍 結 再 融 解 後 真 空 ろ 過	20 ~ 30	10 ~ 15
凍 結 再 融 解 後 遠 心 分 離	25 ~ 35	25 ~ 35
オートクレーブ処理(ろ過前に2500psi 加圧加熱)	10 ~ 15	2 ~ 4

イオン交換法は廃液中のイオン性核種とイオン交換体中のイオンとを置換せしめることによって、核種を吸着固定する方法である。イオン交換体は、その特性から陽、陰、両性イオン交換体に大別されるが、材質から分けると有機、無機系交換体がある。有機系交換体には炭炭をスルホン化した炭質交換体と合成した高分子化合物であるイオン交換樹脂とがあり、後者は交換基の特性からスルホン酸、メチレンスルホン酸、ホスホン酸、カルボン酸型などに分類され、構成する母体からはフェノール、ステレン、~~1997~~リル酸系などに区別される。無機系交換体には glauconite , montmorillonite , vermiculite のように天然の粘土鉱物あるいはこれらの処理物と、人工ゼオライトや磷酸ジルコニウムとく無機化合物から合成したものがある<sup>11)</sup>。ほとんどの場合これらは充填層として使用されるが粘土鉱物などは回分式の処理に用いられる場合もある。いずれにしても放射性廃液中には放射性核種に比べて圧倒的多量の非放射イオンが共存するから、交換容量が大きく安価なもの、また除去しようとする放射性イオンに対して選択性の高い交換体を利用する必要がある。

廃液中の放射性核種はイオン交換によって交換体中に濃縮されるが、交換体を再生使用する場合には再び再生液中に移行して廃液が生じ、無機交換体の多くがそうであるように非再生で使用する場合には、交換体が固体廃棄物となる。再生廃液はさらに蒸発法で濃縮される場合が多い。

## 2) 固体廃棄物の減容、濃縮処理

現在行なわれている固体廃棄物の処理は、大別すれば焼却と圧搾の2方法である。焼却法では可燃性廃棄物のみ処理でき、圧搾法では不燃性廃棄物も処理できるが、前者では廃棄物の形状と性質とが変化して放射性核種が濃縮されるのに対し、後者では減容によって形状が変わるのみである。減容比は焼却法の場合  $\frac{1}{20} \sim \frac{1}{50}$  であるのに対し、圧搾法では  $\frac{1}{4} \sim \frac{1}{6}$  程度であるが、処理経費は後者の場合に前者の  $\frac{1}{4} \sim \frac{1}{7}$  である<sup>13)</sup>。

焼却法では残灰が処分の対象となる主要な廃棄物であり、その他排ガスの処理を湿式法で行なう場合には洗浄液が廃液となる。圧搾法では減容された廃棄物が処分の対象となるが、最終処分を行なう場合には、それらの性状が変化する可能性もあることを考慮しておく必要がある。

以上において液状廃棄物と固体廃棄物の濃縮処理法の概略を述べたが、これらについては従来から多くの研究が行なわれ、その基礎技術は一応確立されているとみることができ、また実際面でも比較的多くの経験がある。したがって今後の問題があるとすれば、処理の経済性や効率に関する技術上の改良工夫、また放射性廃棄物管理の系統において、次に述べる最終処理や最終処分との関連のもとに処理の構成と程度とを合理的に決定することなどであろう。

### 3-3 最終処分を前提とした固化処理

分離や減容操作によって濃縮された放射性廃棄物、また経済性や技術上の制約によって処理することのできない廃棄物などは、暫定的に貯蔵処分することはあっても施設の貯蔵容量には限度があり、また貯蔵の安全性や経済性にも問題が生じるから最終的には環境へ隔離処分せざるを得ない。この場合、最終処分の安全性確保が一つの条件となるが、そのためには放射性廃棄物の固化、あるいは安定化処理が処理の分野においてなすべき主要な努力の一つとなる。

#### 3-3-1 高放射性廃液の固化処理法

核燃料再処理によって生じる高レベル廃液の固化処理法については、<sup>博士</sup>岩井と筆者<sup>14)15)</sup>が多くの文献に基づいてその内容を詳細に報告しているが、以下ではその概略を述べる。

##### 1) 再処理廃液の貯蔵に関する問題点

再処理廃液のうち燃料被覆除去廃液、ウラン、プルトニウムの溶媒抽出廃液などは、大量のしかも長寿命の核分裂生成物を含んでおり、その一部は蒸発濃縮処理にかけることはあっても、化学処理による放射能除去や、希釈放流処分を行なうことは實際上不可能であり、したがって、地下貯槽中で半永久的に貯蔵処分しているのが現状である。地下貯槽での貯蔵期間は、被処理燃料の照射履歴、再処理法、廃液の濃縮の有無などにより変動する放射能組成の特質や、貯蔵後そのまま外部へ

放出するか、処理を施すかなどにより異なるが、一般には数百年といわれている<sup>16)</sup>。廃液に含まれる  $^{137}\text{Cs}$  ,  $^{90}\text{Sr}$  のような長寿命核種が許容濃度に達するまでには、理論上数百万年を要するのであるが、実際にはそれ以前に再びとり出して処理ができる程度に放射能レベルも低下するし、また除去困難な  $\text{Ru}$  のようなものも減衰しつくすために、数百年の貯蔵期間でよいとみているようである。

現在貯槽として一般に用いられているのは、普通鋼タンク、ステンレス鋼タンクなどである。貯蔵廃液は2～7Nの硝酸酸性で  $\text{Cl}^-$  ,  $\text{F}^-$  などの腐食性成分をも含むから、そのまま貯蔵するにはステンレス鋼タンクを、また廃液を中和して中性またはアルカリ性にすれば普通鋼タンクを使用するが、放射性核種の崩壊熱、腐食による材料強度の減少のため、実際上でのこれらの貯槽の寿命は20～50年となり、貯蔵期間中にこれらを数回更新しなければならない<sup>1)</sup>。

廃液を貯蔵する貯槽に付随して多くの設備も必要である。また貯槽材料の放射線による障害や事故時に貯蔵液が漏洩する危険があるため、貯槽は堅固なコンクリート構造物中に設置し、漏洩監視設備も備え、種々のトラブルが発生すれば、貯槽を更新することができるよう予備の空貯槽を設けておかねばならない。また、崩壊熱を除去するためには、槽内液面下に設けたコイルや貯槽外周に設けたジャケットに冷却水を通じるか、あるいは、貯槽自体には冷却設備を設けずに液を自己沸とうさせ、発生蒸気をコンデンサーに導いて熱除去する、などの冷却装置を設け、さらに放射能により水が分解して発生する水素除去のための槽内換気装置、その他の廃棄ガス処理装置なども必要となる。

さらに中和廃水の場合、貯蔵廃液の体積増加のほか、生成沈殿スラッジに放射性成分が補集されて問題を生じやすい。沈殿スラッジは高い発熱密度を持ち、沈殿層では対流が阻害されることも加わって温度上昇がいちじるしく、突沸を起こすことがあり、また局所的な腐食も助長される。このために内部を攪拌しなければならないが、現在では、圧縮空気を用いた内部循環装置により突沸を防止していることが多い<sup>17)</sup>。

貯蔵処分を実施する場合、このように多くの付帯設備を要するために処分費はきわめて高くなり、欧米の実例では、普通鋼タンクの場合でも50～100円/1、ステンレス鋼タンクの場合は100～1,000円/1にもなる。したがって、貯蔵に先立ち蒸発減容する方法もとられているが、この場合も、濃縮により廃液の酸濃度が上昇するにつれて  $\text{Ru}$  の揮発性が強くなり、凝縮液中の放射能が高まるために、10N程度以上にはこれを濃縮できない。現在、英国のウインズケールでは、廃液にホルムアルデヒドを加えて硝酸を分解し、200倍の濃度にまで濃縮しているが<sup>18)</sup>、この場合には廃液中の硝酸アルミニウムなどの塩類濃度が比較的低く、また濃縮後の硝酸濃度も3N程度止

りであるため可能になっていると思われる。一般に中和処理の関係上、高濃度の塩類を含んだ廃液は、6～10倍以上に濃縮することは不可能であるといわれている<sup>19)</sup>。

他方、貯蔵した廃液は、10～30年経過すると、廃液中放射能の90%以上が長寿命核種である $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{90}\text{Sr}$ により占められるため、これらを除去すれば、後は軽易な処理をほどこした上で外部へ放出できるという構想もあるが、除去および回収した核種のRIとしての利用面での経済的打開がなければ、処理コストの面で引合が立たない。また廃液中の塩類濃度が高いため、許容濃度まで除去することも困難であると考えられる。さらに、プルトニウム燃料の使用が開始され、これを再処理して使用する場合、廃液中には半減期が470年の $\alpha$ 線放射核種である $^{241}\text{Am}$  ( $\alpha$ ; 5.5 Mev) が排出されるため、こうした構想はますます実現困難となろう。

要するに、再処理廃液の貯蔵処分法についての問題点は；貯槽の腐食や不測の事故などにより常に漏洩の危険がある；貯蔵必要期間に比べタンクの寿命が短かく、数度にわたる貯槽の更新を要し、更新時の漏洩危険性、廃棄タンクの処置に困却する；貯槽自体の建設コストが高い、などのほか；多くの附属設備を要するため処分費はきわめて高い；また数百年の貯蔵期間の後にも最終的な処理処分を施す必要がある；などの各事項に要約される。

## 2) 固化処理法の概要

欧米においては再処理廃液を対象とする種々の固化処理法が研究開発されている。すなわち、初期には粘土鉱物のイオン交換性能を利用した固化処理、あるいは比較的低い温度で脱水、乾燥、カ焼して熔融塩化する方法、新しくは、高温カ焼による廃液中性分の酸化物化法、すなわち回転炉カ焼法、流動カ焼法、噴霧カ焼法、ポットカ焼法など、また種々のガラス形成物質とともにカ焼、熔融せしめてガラスまたは陶質化する方法、陶質多孔体により廃液を吸収、乾燥し、これらをくりかえして固化する方法などである。いずれも未だ実用化の段階には入っていないが、試験プラントにより相当規模の研究が進められている。ここでは安全性、経済性の点で有望視されているいくつかの方法について概説する。

### (i) 酸化物化法

高濃度の硝酸塩を含む再処理廃液を加熱脱水すれば熔融塩が生じる（熔融塩化法）。

これをさらに高温カ焼し金属塩を分解して氧化物とするならば、これに核分裂生成物を包含させ、しかも物理化学的にかなり安定な固体がえられる。酸化の度合はカ焼温度によるが、一般に稀土類や多価金属の硝酸塩がまず分解され、ついでアルカリ土類金属、さらに高温下でアルカリ金属の類が分解酸化される<sup>20)</sup>。このようなカ焼の方法としては次のようないくつかの方法が研究され

ている。

#### イ) 回転炉カ焼法 (Rotary kiln calcination)

ブルックヘブン国立研究所では、アルミニウム合金、あるいはジルコニウム合金燃料の再処理廃液 (TBP-25, フッ化物分留プロセス廃液) を対象として回転炉を用いた高温カ焼法が研究されている<sup>21) 22)</sup>。この方法は、金属球あるいは陶質球を内蔵し、700℃以上に加熱された回転炉中にノズルを通して廃液を散布するものであり、核分裂生成物の酸化物を包含した粒状の酸化アルミニウム、あるいは酸化ジルコニウムが形成される。

#### ロ) 流動層カ焼法 (Fluidized-bed calcination)

アルゴンヌ国立研究所やアイダホ化学処理工場などにおいては、含硝酸アルミニウム廃液 (Redox, TBP-25, Thorex, Purex 廃液) を流動層中で脱水カ焼し、粒状アルミナに転換する方法が研究されている<sup>23) 24) 25)</sup>。

流動カ焼炉は円筒形容器であり、内部では粒状アルミナの層がステンレス鋼製の円錐多孔板で支持されている。この層は下部から吹き上げられた加熱気体により流動化されて沸騰液状を呈し、さらに内部あるいは外部に設置した電熱体、伝熱管によって400～500℃に加熱される<sup>26)</sup>。

廃液は炉の外周平面上に取りつけられた噴霧ノズルにより流動層中に注入<sup>27)</sup>、あるいは層上に散布<sup>28)</sup>されるが、高温粒子に接触すると、廃液中の硝酸は水と酸化窒素とに、また硝酸アルミニウムなどの金属硝酸塩は金属酸化物に分解酸化され、生成酸化物は核分裂生成物をともなう固体粒子に附着する。この場合、粒子の摩耗によって生じる微粒子が種粒子となり、粒子の生成、生長は連続的に行なわれる。生長粒子は層の底部から、あるいは上部から越流しつつ排出される。

生成する粒状アルミナは、放射性核種の溶離性という点からすれば必ずしも理想的なものではないが、減容比が高く、またガラス化処理の場合にガラス形成物質 (Al 源) として用いるなどの長所がある。

#### ハ) 噴霧カ焼法 (Spray calcination)

廃液を噴霧状態とし、これを高温でカ焼して酸化物粉体に転換する方法が、合成含硝酸アルミニウム廃液、および低酸性 Purex, TBP-25, Darex, Zirflex の各廃液を用いて、ハンフォードにおいて研究されている<sup>29) 30)</sup>。

本法では、廃液はカ焼塔の頂部から噴霧ノズルにより塔中に噴散される。塔壁には低圧電流を流して、これを約850℃に加熱しておく、霧滴状廃液は下降する間に蒸発、乾燥、カ焼

される。生成カ焼固体は、フィルターあるいはサイクロンにより分離された後、粉状のまま貯蔵するか、あるいはガラス形成物質とともに熔融せしめてガラス化する。

## ニ) ポットカ焼法 (Pot calcination)

オークリッジでは<sup>31)32)</sup>、3年程度貯蔵して減衰せしめた核分裂生成物を含む酸性廃液をまず蒸発濃縮し、生じた濃縮液とスラリーとを円筒状のポットに導き、電気炉により700～900℃に加熱して乾燥、カ焼を行なっている。カ焼固体によりポットが充満されると、これを密封して永久貯蔵する。本法では、ポット自体をカ焼固体貯蔵容器として用いるし、廃液を散布したり、噴霧状とする必要がなく、注入装置も簡単なものでよい上に、廃棄ガス量が少ないという利点がある。また、連続処理によってえられる粉状カ焼固体には、密度、伝熱度を高めるための処理を施さねばならないが、本法では供給廃液中にガラス形成物質を混ぜて目的を達することができる、などの利点もある。

しかし、カ焼処理がバッチ式で行なわれるので、一度の処理容量に限度があり、またカ焼時の発泡、飛沫同伴、廃棄ガスの処理などの問題もある。

## (ii) 陶質化およびガラス化法

一般的にいて、ガラス、陶質体の物理化学的耐久性、伝熱性はかなり良好である。これらは通常、アルカリ金属とアルカリ土類金属の珪酸塩を主成分としているが、酸化アルミニウムが含まれる場合は、耐久性がさらに増加するといわれる。以下に述べる固定法は、こうした特性に基づき、適当な原料とともに含~~磷酸~~酸化アルミニウム廃液を陶質、ガラス化し、放射性成分の固定、および減容を行なおうとするものである。

検討されている陶質体は主として $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$  2成分系のもので、粘土鉱物が主な原料である。ガラス体は $\text{Na}_2\text{O--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ 、 $\text{CaO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O--CaO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--(B}_2\text{O}_3)$  など多成分系のもので、長石、石灰、炭酸ソーダなどを原料としている。こうした成分系における酸化物の役割に関しては、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  など、ガラス形成酸化物といわれる酸化物はガラスの網目構造を形成し、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ などの修飾酸化物は、ガラス形成酸化物の網目の孔に入ってガラスの性質を変化させ、中間酸化物といわれる $\text{Al}_2\text{O}_3$  は上記両者の中間的役割を果たす、といったことが知られている<sup>33)</sup>。これらの酸化物の量的変化にしたがい、生成ガラス、陶質体の性質も変化するが、具体的には、酸化アルミニウム含有量が増加した場合、生成ガラスの硬度、化学的耐久性は増大し、融点も高まるが熔融時の流動性は減少する。アルカリ金属は強力な熔融剤であり、融点粘度を低下せしめるが、同時に物理、化学的強度をも低下せしめる。また、カルシウムは硬度と張力とを増大せしめ、硼素は熔融性、流動性を増大せしめ、他成分の結

晶化を阻止する<sup>34)</sup>。

したがって、放射性成分の固定度の高いガラス体や陶質体を経済的にうるためには、廃液中の諸成分の固相中における影響を考慮しつつ、適切な構成成分を有する安価な含珪酸塩物質を選択し、さらに廃液との最適量を明らかにすることが重要な問題となる。

#### イ) 自然産珪酸塩添加による固化法

安価な現地産の粘土、土壌、長石などの含珪酸アルミニウム物質を、ガラス体や陶質体の基質として用いる方法である。

種々の粘土と廃液との混泥をレンガ状に成型した後、1,000℃以上にカ焼してこれを陶質レンガに転換する方法が検討され比較的イオン交換性能の良好な現地土壌を利用して陶質化、ガラス化を行なっている<sup>35)</sup>。

またカナダでは珪酸アルミナ源として霞長石( $\text{Na,K} \text{AlSi}_3\text{O}_8$ )を用い、これと熔融剤とを成型して小球状としたものに廃液を加えてまずゲル化し、さらに900～1,300℃で脱水、熔融せしめてガラス化している<sup>36)37)</sup>。

#### ロ) 熔融剤添加による固化法

組成の不定な陶質体や珪酸アルミニウムガラスに対し、化学成分構成の比較的明らかな、種類の熔融剤を用いた多成分系ガラスによる固化法も研究されている。

アルミン酸ナトリウム( $\text{NaAlO}_2$ )と珪酸ナトリウムとを、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ の構成比となるように配分混合すると長石が形成される<sup>38)</sup>。ナトリウム含有量が過剰であると溶離性の幾分大きい沸石が生成されるため、理論量の80%を含む水酸化ナトリウム溶液中で酸化アルミニウム( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )を溶解せしめて生じるアルミン酸ナトリウムに珪酸ゾルを添加する。この混合液は30分以内にゲル化し、これを150℃に加熱すればその水分が95%も放出されて乾燥され、700℃では熔融してガラス化する。こうしたガラスからのセシウム、ストロンチウムの溶離性も相当低いが、さらに表面処理を施して完全固定を行なうことも考えられている。この方法の特徴は、酸化アルミニウム源として流動カ焼法による生成酸化物を用いること、また比較的低い温度でガラス化できるため放射性物質の揮発量が少ないことである。

合成含硝酸アルミニウム廃液あるいは流動カ焼法による生成酸化物と石灰、硼砂または硼酸、珪酸塩とを用い、 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ 系のガラスを形成させるような固化法が研究されている<sup>39)39)</sup>。前者の場合、約800℃の熔融温度で3～24時間内にガラスが形成される。含アルミニウム-ジルコニウム



廃液の固化に関する同様な研究も行なわれているが、 $ZrO_2$ 、 $Fe_2O_3$ を前述の構成成分を有するガラス体に包含させることも可能で、ジルコニウム含有量が増加するとセシウムの固定度も高まることが明らかにされている。

以上のような陶質、ガラス化法の他に、オークリッジでは廃液と石灰、炭酸ナトリウム、頁岩とのスラリーを $900^{\circ}C$ 以下の温度でカ焼き、陶質化する方法も研究されている<sup>40)41)</sup>。この場合、カ焼き熱には核分裂生成物質の崩壊熱を利用するため、特殊なカ焼容器が必要となり、その装置的研究も進められている。

またフランスにおいても、雲母を用いた合成ガラスによる含アルミニウム廃液の固化法が研究されており<sup>42)</sup>、さらに、ポルトランドセメント、バーミキュライトと廃液とを混合し、 $1200^{\circ}C$ 程度にカ焼きしてガラス化する方法なども検討されている<sup>43)</sup>。

### (iii) 陶質多孔体 (Ceramic sponge) による固化法

ロスアラモス科学研究所、オークリッジ国立研究所では、セラミックスポンジによる廃液の固化法の研究も行なわれている<sup>44)~47)</sup>。

セラミックスポンジとは、極めて多孔質の粘土体であるが、これに廃液を吸収せしめた後乾燥し、こうした工程をくり返し、孔の間に廃液中の塩類、放射性成分を蓄積させ、最終的に $1300^{\circ}C$ 程度の高温カ焼きにより間隙を融解し、放射性成分を陶質体中に固定しようとするものである。

以上、欧米において開発されつつある高放射性廃液の固化処理法について、文献調査に基づきその概要を紹介した。ここで各固化法の内容と生成固体の性状、また固化処理と処分コスト（主としてパイロットプラントの運転に基づく）を要約してそれぞれ表1-8、1-9に示す。いま、廃液の減容によってえられる経済性と核分裂生成物質の固定性に基づく安全性との両面から考えると、酸化物化法、陶質化法あるいはガラス化法などが比較的有望である。前者による固化物の溶離性は幾分大きく、処分に先立って附加処理を施すか、または処分構造物を堅固にして安全性を確保せねばならないが、一方この方法による減容度は大きいので貯蔵効率がよく、これによって経済性が高まるという利点もある。後二者の場合、経済性の点では前者に幾分劣るようであるが、安全性は相当すぐれている。

固化体の最終処分については、広大な陸地を有する米国などでは陸上処分が可能であり、またその方針のもとに固化処理法の研究開発が行なわれている。表1-10にはガラス体について検討されている最終処分の方法とその特徴とを示す。

高レベル廃液の固化処理法はいずれもまだ研究段階にあり、放射線管理、装置の維持・管理、

表 1-8 各固化処理法の特徴

処 理 法	処 理 液 と 添 加 物	カ焼温度℃	生成固体	減容比	密 度	溶 離 性
粘土カラムによる固化	低酸性合成廃液と成型粘土	900~1,300	陶 質 体			高い
熔融塩化法	含Fe合成廃液とNaNO <sub>3</sub>	400	熔 融 塩	2~5		極めて高い
回転炉カ焼法	含Al, Zr合成廃液	700~ 900	酸化物粒子	3~7		普通
流動カ焼法	含Al, Zr合成廃液	500	酸化物粒子	3~8	0.7~1.1	普通
噴霧カ焼法	合成Purex 廃液	250	酸化物粉体		0.5~0.8	普通
ポットカ焼法	濃縮合成廃液	700~ 900	酸 化 物	3~7	2.7~3.8	普通
セラミックスポンジ法	含Al合成廃液	1,300	陶 質 球	2		普通
陶質・ガラス化法	合成廃液と粘土	1,000	陶質レンガ			悪い
	合成廃液と土壤, Na 塩	1,000~1,300	陶 質 体	1.5	~2.5	良い
	合成廃液と頁岩, 石灰, Na塩	800~1,000	陶 質 体		2	良い
	合成廃液と霞長石, 石灰	900~1,300	ガラス体	2	2	極めて良い
	合成廃液, 流動層粒子と珪酸塩, 石灰, 硼砂	800~1,300	ガラス体		2	極めて良い

表 1-9 固化による処理、処分のコスト

処 理 法	プラント規模	コ ス ト	処 分 法	コ ス ト	処 理、処 分 の 全 コ ス ト
回転炉カ焼法	750 1/hr	82.2円/1	貯 蔵 箱 大 小	37.1円/1 118円/1	120 円/1 200 円/1
流動カ焼法	750 1/hr	55.3円/1	貯 蔵 箱 大 小	37.1円/1 118円/1	95 円/1 170 円/1
	285 1/hr				$0.47 \times 10^{-2}$ mill/KWHe
	170 1/hr				$2.9 \times 10^{-2}$ mill/KWHe
ポットカ焼法	径 60 cm	$0.87 \times 10^{-2}$ mill/KWHe			
	径 15 cm	$5.0 \times 10^{-2}$ mill/KWHe			
セラミックス ポンジ 法	38m <sup>3</sup> /d	55.1円/1			
ガラス化法	850 1/d	900円/1	コンクリート地 下 貯 槽	60~360円/1	960~1,260円/1
		$1 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^{-2}$ mill/KWHe		$< 1 \times 10^{-2}$ mill/KWHe	$2 \times 10^{-2} \sim 6 \times 10^{-2}$ mill/KWHe
液 状 貯 蔵	酸 性 廃 液 中 和 廃 液		ステンレス 鋼 タンク 普通鋼タンク		100~1,000円/1※ 50~ 100 /1※

※ タンク建設のコストのみ、更新タンクを含まず

表 1 - 10 ガラス体の処分法

処 分 法	放射能の溶離による環境の汚染	発熱に対する考慮	判 定
1. 地中に直接埋設 (地下水に接触)	高い	小塊にすれば温度 上昇を避ける	安全性が低い
2. 乾燥地中に埋設	低い、断続的溶 離の可能性はあ る	"	有望、ガラス体の許容上昇温 度、水との断続的接触の影響 について検討の必要がある
3. 洞窟、廃坑に貯蔵 (a) 天然洞窟、廃坑 (b) 無断層、岩石層にくっ さく	密閉せねば高い 無し	冷却が必要 "	密閉が困難 有望、温度上昇の影響につい て検討の必要がある
4. 地中へ垂直にくっさくし た穴に貯蔵	ケーシングせね ば高い	直径が制限される	コストが高い
5. コンクリート製地下貯槽 に貯蔵	無し	冷却が必要	有望、開発の場合、自然条件 から来る困難が少ない
6. 低レベル廃液貯留槽中に 貯蔵	排出水の処理が 必要	無し	溶離性が大きいと排出水の処 理コストが高くなって不可能
7. 永久凍結地帯に埋設	不明	不明	輸送が困難
8. 海洋投棄	高い	無し	海洋の許容汚染度に関する検 討が必要

廃棄ガスの処理（特に  $^{106}\text{Ru}$  ,  $^{137}\text{Cs}$  の除去）、生成固体の処分方法などについて、技術的、経済的に未解決の問題も多く、各国固化処理法の優劣を現時点で一概に断定することは不可能である。また最終処分を欧米の場合と同様には行なえないわが国では、処分の安全性と処理処分の経済性との両面から考えた場合、固化処理法を選択するにはなおまだ検討すべき多くの問題が残されている。しかし、工夫、改良によってこうした問題をわが国の特殊事情にあわせて解決してゆくという努力は当然払わなければならない。

以上では液状の高レベル廃棄物を対象とした固化処理法をとりあげたが、高レベルの固体廃棄物についても最終処分を考えるならば、放射性核種が環境水中へ離脱しないように安定化したり、封入するような処理が必要になる。ただし高レベルの固体廃棄物は液状のものに比べて量が少ないから、暫定的に貯蔵して放射能を減衰せしめ、その後に処理処分するという方式が可能である。フィルターケーキや乾式処理によって生じる酸化物などは陶質化やガラス化が可能であり、最終処分の観点からすればとくに再処理工程で生じる被覆片や汚染機器が問題であるが、これらの処理についてはコンクリート固化以外に適切な方法がないようである。

### 3-3-2 中ないし低放射性廃棄物の固化処理

凝集沈殿やイオン交換、蒸発、焼却など、各種の処理によって放射性のスラッジや濃縮液 (concentrate)、残灰、その他が2次的に発生する。とくに燃料再処理に伴って生成される2次廃棄物は比較的多量であるため、一次抽出廃液のように貯蔵処分に付したり、高度の固化処理を施すことは経済的に困難であり、放射能レベルの高い一部のものは一次抽出廃液と同等に扱うとしても、中ないし低レベルのものはさらに経済的な方法で処理、処分する必要がある。これら2次廃棄物のほか、1次的に発生する中ないし低レベルの固体廃棄物についても同様なことがいえる。

#### 1) アスファルト固化処理

スラッジ、濃縮液、焼却灰などをアスファルト中に均一分散させ、放射性核種を物理的に固相に密封、固定する方法であり、有望な固化法として開発ないしプラント化が進められている。

現在行なわれているアスファルト固化処理には大別して3つの系統がある。その1つは、加熱融解したアスファルト中へスラッジを混合して脱水固化させるベルギー法で、最も早く(1959年)から行なわれ、イギリス、西ドイツもこれに従っている。ベルギーのモル原子力研究所<sup>49) 49)</sup>では、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{CuSO}_4 + \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{BaCl}_2$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{FeCl}_3 + \text{NaOH}$  などの化学処理で生じるスラッジ(水分55%)、蒸発濃縮液、および焼却灰を対象として100 l/hrの処理プラントが運転されている。この方法では、予備加熱したストレートアスファルトを加熱混合槽に入れ、230℃程度まで加熱し、また機械攪拌しながら、その中へ上記の廃棄物を連続的に加えて水分は蒸発、固形分は均一に混合分散させている。

第2の系統は、スラッジに適当な界面活性剤を添加混和したものを、加熱アスファルトへ混合して塩析脱水固化させるフランス法で、現在最も規模の大きなプラントが運転されている。しかし、その完全といってよい特許権のためか、他の国でこの方法を採用しているところは見当たらない。フランスのマルクール再処理工場<sup>50)</sup>では、中レベル廃液( $10^{-3} \sim 2.5 \mu\text{Ci/ml}$ )を $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ni}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ などの沈殿法で処理しているが、これらの化学処理で生じるスラッジ(水分50~80%)にあらかじめ界面活性剤を加えて60℃にしておき、これを125℃のアスファルトと混和すると、アスファルトは乳化するがすぐ塩析してスラッジ中の水分が分離してくる。スラッジ中の塩類は、界面活性剤の働きによってアスファルトと結合し、水中へは遊離してこない。この段階の生成物はまだ7~20%の水分を含むので、つぎの段階で130~140℃に加熱して水分を蒸発させ、0.2%以下としている。

第3は、1963年頃からアメリカにおいて始められた方法であるが、インドもこれに関心を持ち、試験を進めている。オークリッジ国立研究所<sup>51)</sup>では常温で液状の乳化アスファルトを100℃

に加熱し、2倍容の中レベル廃液蒸発濃縮液(30  $\mu$ Ci/ml $\sim$ 15 mCi/ml, 塩分40%)を加え、攪拌膜蒸発缶によって160℃で加熱蒸発させて固化生成物を得ている。

上述した3つの代表的な方法の比較を表1-11に示す。それぞれに特長があり、どの方法がすぐれているかを決めるにはプラント運転の実績がなおまだ不十分である。

表1-11 各種のアスファルト固化処理法の比較<sup>12)</sup>

項 目	ベルギー(モル)法	フランス(マルクール)法	アメリカ(オークリッジ)法
アスファルトの種類	ストレートアスファルト	ストレートアスファルト	乳化アスファルト
アスファルトの供給温度	$\sim$ 120℃	$\sim$ 120℃	常温 $\sim$ 40℃
界面活性剤の使用	不 要	各 種 必 要	不 要
操 作 方 式	連続またはバッチ	2 段 連 続	連続またはバッチ
混合処理温度	230℃	130℃	160℃
処理できる廃棄物	スラッジ, 濃縮液, 灰	スラ ッ ジ	スラッジ, 濃縮液, 灰
蒸発される水分の比 (アスファルト水分40%として)	$\sim$ 4	1	$\sim$ 5
採用している国	ベルギー, イギリス ドイツ等	フ ラ ン ス	アメリカ, インド

アスファルト固化法の主な特徴は、固化による減容比が比較的大きく、溶出率の小さい固化体を得られることなどであり、とくに固化体を地中に埋設処分する場合には、安全性の面のみならず経済性の点でもアスファルト固化法の利点が発揮される。ベルギーのモルでは、アスファルト固化を実施する前まではコンクリートあるいはセメント固化とそれらの海洋投棄処分とを行なっていたが、Belchim<sup>52)</sup>はその実績に基づいて、コンクリート固化および処分とアスファルト固化および処分との経済性を比較している。その結果によれば、アスファルト固化後海洋投棄処分する場合は、コンクリート固化後海洋投棄処分する場合よりもコスト高になり、アスファルト固化後地中処分する場合は、コンクリート固化後海洋投棄処分する場合よりもコストが低くなる。アスファルト固化体の最終処分については実績がなく、また処分の難易は地理地勢条件に左右されるから、Belchimによる比較がわが国の場合にもそのまま適用できるとは言い難い。またアスファルト固化処理には熱的操作が加わり、附属の設備も多くなるため、プラント規模が小さいとコンクリート固化処理よりもコストが高くなること、処理によって放射性核種が濃縮される一方、アスファルト自体の放射線阻止能は低いから、生成固化体を取りあつかうには数cm厚の鉛遮蔽を必要とすること、アスファ

ルトの比重が小さいため、海洋に投棄する場合にはコンクリート容器中に封入する、すなわち現行法にしたがうならば比重を 1.2 以上にするような処置が必要である、などの諸点については十分考慮しておくべきであろう。またわが国の場合であると、燃料再処理の詳細設計はフランスの技術に依存しており、廃棄物のアスファルト固化処理については特許上できわめて不利な立場にあることもあわせて考えておく必要がある。

## 2) セメントおよびコンクリート固化

スラッジ、濃縮液、焼却灰や他の固体廃棄物とセメントとを混合し、必要であれば水を加えてセメントペーストあるいはモルタルペーストとし、ドラム缶その他の容器中で自然固化させる、また固体廃棄物を入れた容器あるいは型枠中にコンクリートを打込んで固化させる方法である。固化処理を行なう場合には、モルタルやコンクリート配合、施工上の知識や技術が有効に利用できるもので、処理の具体的な内容についてはあまり報告されていないようである。しかし現在までのところ、最終処分につながる最終処理法として実施されてきたのはセメント固化、コンクリート固化がほとんどであったし、今後もなおその必要性は失なわれないであろう。

ブルックヘブン国立研究所では廃液処理はもっぱら蒸発法によって行なっているが、濃縮液はドラム缶中でセメント固化し、固化体は海洋投棄している<sup>53)</sup>。またインディアンポイント原子力発電所では永久貯蔵の施設がないため、濃縮廃棄物はドラム缶中でセメントによって固化し、大西洋に投棄処分している。一次冷却系のイオン交換樹脂も非再生で使用し、セメント固化を行なっている<sup>54)</sup>。また日本原子力研究所では、濃縮液はドラム缶中に入れたセメントとパーミキュライトの混合体に注入して自然固化させ、焼却灰もドラム缶中でセメント固化している<sup>55)</sup>。ただし、最終処分は行なわず、貯蔵施設内に永久貯蔵している。また厳密にはコンクリート固化でないが、ハーウェル原子力研究所では凝集沈殿で生じるスラッジを凍結再融解法で脱水し、これをさらに過脱水してドラム缶に詰め、コンクリートでキャッピングしたのち密封して海洋投棄処分している<sup>56)</sup>。以上の例の他に、米国やヨーロッパ各国の手によってセメント固化体、コンクリート固化体の海洋投棄処分が、大西洋や太平洋において行なわれているが、これらについては次節において述べる。

## 第 4 節 最終処分の方式

放射性廃棄物処分の基本方式は、(1)放射性廃棄物を人類に害のないと考えられる程度まで十分に希釈する、あるいは(2)放射性物質を濃縮して人間の関与する環境から隔離する、という 2 つの考え

方に基づいている。本節ではこうした処分方法の内容を概観するとともに、わが国における最終処分方式の選定上の問題点についても考察する。

#### 4-1 環境への放出希釈処分

わが国の場合、環境へ放出処分し得る気体、液体の放射性廃棄物の量に関しては、現在の法律では濃度のみが規制の対象となっていて、ICPR勧告の空気ならびに飲料水の職業人に対する許容濃度の $\frac{1}{10}$ 以下になるように要求されている。したがって現行の法律にしたがう限り、これを満足するような除染処理の内容が問題となることはあっても、処理後の放出が問題となるようなことはほとんどないと考えられる。

しかしわが国における放出規制の方法は、諸外国の場合に比べて厳しく、原子力船の運航や燃料再処理が実施される段階では、画一的、普遍的な基準ではなく、放出地点の実情に即した合理的な基準設定が望まれ、その検討も進められている。現行法の問題点の1つは、原則的には排出口濃度で規制されており、排出直後の希釈効果が考慮されていないこと、これにも関連するが、第2は放出の許容量についての考え方が十分生かされていないこと、第3は、処分する環境が違えば人間への放射能の影響も異なるという現実が無視されていることである。現在、再処理によって生じる大量の低レベル廃液の沿岸放出に関して基礎研究が進められている<sup>57)</sup>が、(a)海洋中に放出された直後の混合希釈、(b)海流・潮流による輸送、(c)水平および鉛直方向の拡散、(d)高い希釈率を得るに必要な最短パイプラインの長さ、(e)海底沈積物・海岸土砂への放射性核種の吸着、(f)水産生物による放射性核種の濃縮と食物連鎖、(g)水産生物の消費と集団に対する影響、などの諸点にわたる検討に基づき、放出量の規準が定められようとしている。こうした考え方は、ウィンズクール再処理工場など、すでに海洋放出を実施している施設において規準設定に際してとりあげられたものと基本的には同一である。

沿岸施設からの放出処分に関する基準設定の他に、原子力船からの放出に関する基準設定も重要な問題であり、いずれの場合でも諸外国における考え方が参考になるが、いずれにせよわが国の自然、社会的な特殊性と実情とのうえに立って解決してゆくという努力が必要となる。これらの詳細については本論文ではふれない。

#### 4-2 生活環境からの隔離処分

物理、化学的な処理によって濃縮された放射性廃棄物や、環境に安全に放出希釈することが困難な廃棄物などは、最終的にはわれわれの生活環境から隔離処分する必要がある。隔離処分の方法は、地勢、地質、気象などの自然条件や、環境の開発度や人口集中度などの社会条件によって支配され、

欧米では施設が立地する地域の特殊性に応じて種々の方法が実施されているが、それらを大別すれば、施設内での半永久的保管廃棄、地中処分、海洋投棄処分となる。

#### 4-2-1 半永久的保管廃棄

原子力施設の周辺環境が放射性廃棄物の最終処分に適さない場合や、わが国のように最終処分の方式が確立されていない場合、また廃棄物でいえば、環境へ安全に処分することが困難であるようなものは、施設の管理区域内に半永久的に保管廃棄する方法が主要な処分法となる。

再処理によって生じる高ないし極高レベルの液体廃棄物は、現状ではタンクに半永久的に貯蔵処分されており、また固体廃棄物も特別な容器に収納して貯蔵処分されている。その他、研究所や原子力発電所などにおいても、中レベル以上の廃棄物、とくに固体廃棄物が半永久的に貯蔵処分されている例も多い。わが国の場合であると、日本原子力研究所では、不燃性廃棄物を圧縮したもの、焼却灰や廃スラッジを固化したものなど含むドラム缶は、コンクリート造りの地下ピットに投入し、その上をコンクリートのスラブで密閉して半永久的に廃棄処分している<sup>55)</sup>。

このような処分方法によれば、処分後の安全管理は比較的容易であるが、通常きわめて不経済であること、また施設の保管廃棄能力に限度があることなどが最大の難点である。

#### 4-2-2 地中処分

放射性廃棄物を地中へ処分する方法は、大別して3つに分けられる。その1つは、液状廃棄物を地中に浸透ないし注入する、すなわち地中に放出する方法であり、第2の方法は、地下の空隙を利用して液状廃棄物や固体廃棄物を収容ないしは閉じ込める方法であり、第3の方法は容器に入れた固体廃棄物や液状廃棄物を地中に埋没（埋蔵）する方法である。

##### 1) 地中放出

地表の沼地 (swamp) や、人口の浸透地 (seepage basin) から液状廃棄物を自然浸透させる、あるいは地下水位の低い所に掘削した溝 (trench) や井戸 (well) に浸透させる、地中にレンガや砂利で構築した桎 (crib) に注入し、地中への浸透をはかる、などの方法<sup>58) 59)</sup>がある。この場合、土壌および地層中の粘土鉱物のイオン交換、吸着性によって、放射性核種が除去あるいは抑留されることが期待される。しかし放射性核種の抑留能力には限度があり、最終的には放射性核種は地下水中に移って、隣接河川などへ漏出する危険性がある。地下水位が高く、地下水の流動も比較的大きいわが国では、こうした処分を安全に行なうことはとうてい望めないであろう。

地中放出を実施しているのは、たとえば米国におけるオークリッジ、サバナリバーおよびハンフオードであり、カナダのチョークリバーもこの経験をもっている。



## 2) 地下収容

放射性廃棄物の収容に利用しようとする地下の空隙としては、岩塩廃坑、鉱山や石炭の廃坑、石油やガスの廃井などがあり、深井戸 (deep well) によって深部の含塩水層中に人工的に空隙を作る方法も考えられている。岩塩廃坑などは中ないし高レベルの固体廃棄物の収容に利用しようとするものであり、廃井や深井戸は低ないし中レベル廃液の注入に利用しようとするものである。岩塩廃坑や深井戸についてはそれぞれ熱的な問題の研究や、放射性核種の移動についての研究などが進められているが、実際に処分が行なわれた例はまだ無いようである。

## 3) 地中埋没

固体廃棄物あるいは液体ないし泥状廃棄物をドラム缶、その他の容器に封入して地中に埋没する方法である。多くの場合容器はそのまま地中に埋没されるが、コンクリート製の地下ピットに並べて埋没したり、またピットにスラブを設けて地下貯槽とする場合もある。

地中埋没を広く行なっているのはアメリカであるが、原子力施設が自己の敷地内で行なうだけでなく、一般の放射性物質使用者からの廃棄物のために、オークリッジおよびアイダホ原子炉試験場に埋没地を作った (表 1-12) のに続いて、現在は原子力委員会と州との間の協定によってネバダ (Beatty)、ケンタッキー (Flemingsburg)、ニューヨーク州西部 (Western Nuclear Service Center) などの州有地にも地中埋没指定地が作られ、民間廃棄業者は委託された廃棄物をそれらの地域へ運んで埋没している<sup>60)</sup>。

表 1-12 アメリカにおける低レベル液体および固体廃棄物の処分状況

施設			原子力研究所			原子力工場の性格をもつ施設	
廃棄物			Argonne	Brookhaven	Los Alamos	Oak Ridge	NRTS, Idaho
低レベル液体廃棄物	放射能 液量 平均濃度	$\frac{\text{Ci}}{\text{年}}$	0.13~0.21	0.13~0.95	$\frac{(\beta\gamma)}{0.5\sim 2.0}$ $\frac{(\alpha)}{0.006\sim 0.011}$	13~21	
		$\frac{\text{m}^3}{\text{年}}$	380~980	1,060~3,030	51,000~71,000	470,000~680,000	
		$\frac{\mu\text{Ci}}{\text{ml}}$	$(1.3\sim 5.5)\times 10^{-4}$	$(4.3\sim 9.0)\times 10^{-4}$	$\frac{(0.7\sim 4)\times 10^{-5}}{(0.85\sim 2.2)\times 10^{-7}}$	$(1.9\sim 4.5)\times 10^{-5}$	
	地中処分	$\frac{\text{Ci}}{\text{年}}$				25,000~280,000	3,400~7,500
		$\frac{\text{m}^3}{\text{年}}$	(実施せず)	(実施せず)		12,000~15,000	1,800,000~2,500,000
		$\frac{\mu\text{Ci}}{\text{ml}}$				2~20	$(1.4\sim 4.2)\times 10^{-6}$
固体廃棄物	埋没	$\frac{\text{Ci}}{\text{年}}$			—	—	9,000~255,000
		$\frac{\text{m}^3}{\text{年}}$	(実施せず)	(実施せず)	2,600~6,000	4,800~16,000	4,500~8,800
		所要土地 $\frac{\text{坪}}{\text{年}}$			610	3,600	—

#### 4-2-3 海洋投棄処分

放射性廃棄物の海洋投棄処分は、米国、カナダ、英国、E N E A（欧州原子力機関）などによって実施されてきたが、処分の規制に関する国際的な基準はなく、関連国による適当な規制のもとに行なわれている。処分の対象となる廃棄物は、低いし中レベルの固体廃棄物と液状廃棄物とであって、一般的にいて燃料再処理で生じるような高レベルの廃棄物は含まれない。海洋投棄処分を実施してきた国のうちで、処分の規制方法や実績を明確に報告している例は比較的少ないが、以下ではそれらを参考にして海洋投棄処分法を概観し、また問題点を明らかにする。

##### 1) 投棄処分の実績

研究所、大学、病院などで発生する低レベルの廃棄物を、コンクリートや他の重量物とともに容器に封入し、大西洋や太平洋沿岸に投棄処分する方法は、1946年頃から米国において始められたが、当初は厳密な管理や規制はほとんど行なわれていなかった<sup>61)</sup>。その後こうした投棄処分が増大するとともに、封入の方法や投棄方法を規制することが始められ、投棄に際して容器の数と投棄の位置なども記録されている。しかし、投棄放射能量の記録は概略推定に基づくものである。

1959年7月までの記録によれば、A E Cやその他の政府機関、私企業関係の手によって大西洋岸に投棄された廃棄物の放射能量は約4,000 Ci、太平洋岸では約1,420 Ci となっている<sup>62)</sup>。その詳細を表1-13に示す。その後1961年にも太平洋岸Santa Cruz Basinの

表1-13 米国における海洋投棄(1959年7月まで)<sup>62)</sup>

実施機関	海 洋	地 点	投 棄 量 (Ci)
A E C	大 西 洋	Sandy Hook の南東230哩 および150哩	8,000 Ci 33,000 Ci(シーウ ォルフ号原型炉の部品)
		Goldem Gate 西方48哩	14,000 Ci
	太 平 洋	Port Vicente 西方53哩	60 Ci
		—	2,600 Ci
私企業および 政府機関	大 西 洋	メ キ シ コ 湾	10 Ci
		—	102 Ci
	太 平 洋	—	102 Ci

投棄場で、ドラム缶詰、コンクリートブロックとした放射性廃棄物の投棄がA E Cの管理のもとに行なわれている<sup>63)</sup>が、放射能量についての記録はない。以上の投棄が行なわれた地点は、ほとんどの

場合 1,800 m (1,000 尋) 以上の水深をもつが、初期の頃には、約 100 m の水深の地点 (サンフランシスコ沖 22 哩) で少量ながら投棄処分された例もある。

また、投棄処分された放射性廃棄物のうち、ドラム缶に封入されたものは、その性状によっておよそ次のように分類される<sup>61)</sup>。

可燃性廃棄物 ; 半減期 1 年以上の  $\beta$ ,  $\gamma$  線放射核種で汚染された可燃性の廃棄物で、その放射能量はドラム缶当り 0 ~ 1 Ci、平均は 50 mCi である。容器の表面線量率については 500 mR/h の測定値もある。

他の汚染固体 ; 実験器具、フィルター、イオン交換樹脂などで、ドラム缶当り 30 Ci まで、平均的には 200 mCi の放射性物質を含む。表面線量率は最大 1 R/h。

原子炉照射物 ; 原子炉燃料の照射試料、RI 製造時の副産物や他の照射試料などで、比放射能が高いためドラム缶の内部に鉛またはコンクリートの遮蔽壁を設けたうえで封入。ドラム缶当り 10 Ci までの放射性物質を含み、表面線量率は 1 R/h。

廃液固化物 ; 低いし中レベル廃液をセメントと混合、あるいはゲル形成剤と混合して封入したもの。ドラム缶当り 100 mCi までの放射性物質を含み、表面線量率は最大 1 R/h。

以上のように、処分された容器のなかには比較的多量の放射性物質を含むものもあるが、こうしたものを取りあつかう場合の安全と、処分後の安全性のために、US AEC は次のような基準を設けている。

(a) 取り扱い時の安全のための基準 ; 線量率の基準は容器の表面で 200 mR/h、1 m 離れて 10 mR/h。投棄体 (package) は運搬、積荷、荷降ろしの際に破損、破壊の生じないものであること。

(b) 投棄後の安全性に関する基準 ; 投棄体が海水中で沈降するためには、その比重を 1.2 以上とせねばならない。投棄体は、1,800 m (1,000 尋) の水深で、構造上の変化が全く生じないようなものとする必要はないが、投棄体に破壊が生じた場合に内容物が離脱し、表面に浮上することがないようなものとする必要はある。

以上および他の基準の詳細は Carritt Report<sup>64)</sup> に報告されているが、そのうち投棄の安全性の評価方法に関する基本的な考え方については、第 4 章において述べる。

一般的にいうと、米国においては放射性廃棄物の地中処分に適した環境が比較的容易に得られる一方、大西洋や太平洋側、とくに前者においては大陸棚の延長が比較的長く、安全な投棄場までの輸送距離が大きいという実情もあって、海洋投棄処分が最終処分法のうちで占める部分は小さく、現在ではほとんど実施されていないようである。このような必要性の問題とともに、海洋の実態に

関する知識がきわめて不十分であるという事情もあって、処分の規制方法や安全性評価の方法もきわめて概念的なものにとどまっている。

フランス、西独、英国、ベルギーおよびオランダの5カ国は、欧州原子力機関（E N E A）の共同事業として大西洋での投棄処分を企画し、1967年秋にその第1回投棄を行なった。主としてドラム缶を容器としたコンクリート固化体であるということのほか、数量や放射エネルギーについての報告にはまだ接していないが、事前に行なわれた影響評価に関する試算の基本方針<sup>65)</sup>は明らかにされている。それらの詳細は第4章において述べるが、試算によれば毎年10000 Ciの投棄を行なっても安全性は高いという結果が得られ、それに基づいて投棄処分が実施されている。

わが国の場合は、現在の法律によれば海洋投棄処分が固体廃棄物の唯一の最終処分法であるが、現在まで処分の実績はない。処分の規制の方法は、固体廃棄物を封入する容器については、廃棄の際および廃棄後に破損するおそれのない程度の強度を有し、水が浸透せず、かつ腐食に耐えることを要求しているほか、投棄体の比重を1.2以上とし、2000 m以上の深海に投棄することを指定しているのみできわめて具体性に乏しい。

いずれにせよわが国の場合は、海洋投棄処分が有利な処分法となる環境条件を有しており、現行の法律にとらわれずに投棄処分の具体的な方法と規制や安全性評価の方法とについて検討を進めなければならない。

## 2) 処分の計画と処分海域の選定

処分場の選定に当っては、一般的に次のような事項を考慮する必要がある。すなわち、大陸棚に処分場を選ぶとすれば、外洋の場合よりも輸送費が安く、処分場に適した海域の選定や処分後の管理がより容易である。また海水の流動や混合拡散に関する知識もより豊富であるから安全性の評価も行ないやすい。

一方外洋の深海は人間の生活環境から物理的にも、生物、化学的にも隔たっており、大陸棚よりもより多くの放射性廃棄物をより安全に受容できると考えられている。水産資源に対する影響も、深海投棄処分の方が小規模と考えられるから、総合的な経済性という観点からすると、深海投棄処分が大陸棚投棄処分よりも経済性の点で劣るとは断定できない。

いずれにせよ処分場の選定に当っては、第1に安全性、第2に経済性について考慮せねばならない。とくに安全性については、投棄処分された放射性物質が、人間の生活環境に環元される過程を詳しく調べ、調査も行ない、投棄体の性状に応じて安全性の高い処分場を選ばねばならない。その過程で考慮せねばならない因子として、IAEAのSafety series<sup>66)</sup>では次のようなものがと

りあげられている。

- (a) 投棄体が人間によって誤って回収される可能性。
- (b) 水産資源の直接的な開発状態。また水産資源が間接的にでも問題の海域に関連している程度。
- (c) 投棄体の着地時の衝撃や、放射性物質が漏出した場合の吸着などに関連して海底地形や海底質の特性。
- (d) 処分地点からの流動、拡散による輸送。とくに湧昇流など短絡的な流れが問題。
- (e) 処分場を含む海域と他の海域との間の海水の交換速度。

これらのほか、海洋投棄処分を計画し、処分海域を決めるような場合に考慮すべき一般的な問題として、水産生物による放射性物質の濃縮、生物による放射性物質の輸送、放射性物質の凝集、沈降、化学的安定化、イオン交換・吸着、堆積などの主として生物学的、化学的条件もあるが、放出処分の場合に比べればこれらの重要性は幾分低い。

わが国の原子力委員会廃棄物処理専門部会報告書<sup>67)</sup>でも、以上と同様なことが述べられているほか、わが国の近海に実際に処分場を選ぶとすれば、太平洋沿岸から600哩(約1,000km)以上沖の海域が対象になると述べている。日本海は海水の停滞性から、日本海溝は海底地形の複雑さから不適当と推定されている。

### 3) 投棄体に必要な性状

IAEAによるSafety Series<sup>66)</sup>に示されている必要条件は次のようなものである。

- (a) 材料 ; 投棄体はち密な材料、海水の侵食に耐えうる材料で作られ、安全に取り扱えるだけの十分な強度を有し、材料は経済的で製作が容易なものであること。良質の鋼製ドラム缶は海水中でも約10年間は腐食に耐えうるし、良好な配合のち密なコンクリートも少なくとも同程度の間は侵食に耐える。したがってドラム缶の内面あるいは外面にコンクリート壁を持たせたものは、二重の保護壁を持った容器と見なされる。
- (b) 密度 ; 投棄体は直ちに海底に沈降するだけの十分な比重を持っていなければならないが、海水の比重は1.03より小さいからその条件を満たすことは困難ではない。しかし投棄体が破壊したとき、内容物が離脱して浮上してはならず、また投棄体や内容物は海底の流れによって移動するようなものであってはならない。したがって布や紙、その他の密度の小さい物質はコンクリート中に封入することが望まれる。深海投棄する場合の投棄体の比重は1.2以上、大陸棚に処分する場合の比重は少なくとも1.5以上にすべきである。
- (c) 空隙 ; 投棄体が空隙をもち圧縮性の物質を含んでいると、高水圧下では亀裂を生じたり破

壊に至る場合がある。したがって空隙へはコンクリート、アスファルトなどを充填するか、あるいは容器に十分な強度を持たせなければならない。

(d) 衝撃に対する強度 ; 海中におけるコンクリートブロックの終速度は  $5 \text{ m/s}$ 、全体としての比重が 1.2 のブロックの場合は約  $2 \text{ m/s}$  であり、海底が硬い場合には相当の衝撃力が加わる。

ドラム缶を容器としたコンクリート固化体はこの衝撃力に耐えるが、大きな箱型の投棄体の場合は破壊が生じる可能性がある。

(e) 漏出の防止 ; セメントや他の適当な材料で固化する。また不透水性の材料で被覆処理をして漏出を防止する。

以上のような条件のうち、投棄体の材料や強度、漏出に対する抵抗性などは、とくに投棄処分安全性と経済性とに関連深いものであり、今後さらに検討を進め、設計上の資料を集積する必要がある。

#### 4) 海洋投棄処分の影響評価と規制方法との基礎

放出にせよ投棄にせよ、放射性廃棄物を海洋に処分する場合には、海水は飲料水でなく、また多くの放射性核種が海中の生物の食物連鎖過程で濃縮されるなどの事実から、最終的には放射性物質が水産生物を介して人間に還元され、内部照射の原因となることが最も重要視される。そして水産生物による放射性核種の濃縮性については比較的多くの資料があるので、水産生物の消費の状態が明らかにされ、海洋投棄処分に由来する内部被曝の部分的許容線量が決められるならば、海水中の放射性核種の部分的許容濃度 (partial permissible concentration) が求まり、さらにこれに基づいて海洋投棄処分の具体的な内容が決定されることになる。

被曝集団 (critical group) に対する部分的許容線量は、ICRPの公衆の構成員に対する線量限度のうちの幾分かが、海洋投棄処分に割当てられることによって決まるが、被曝集団が大きいときには遺伝線量を考慮せねばならないこともありうる。

また投棄量、方法、地点など投棄処分の具体的な内容は、投棄体から漏出した放射性物質が深海底から拡散上昇し、食用海産生物の生息する海域に達したところで許容濃度以下になるように決定される。しかし、投棄体中の放射性物質が海洋表層に移行する現象を定量的に正確に把握することは、現在の知識ではきわめて困難であるため、通常は多くの仮定のもとに安全側に立った試算を行ない、処分の影響を評価するとともに安全な投棄処分方法を決定することになる。海洋投棄処分に関する試算については、前述したEUNAの場合をはじめ幾つかの報告があるが、それらについては第4章で解説する。なお投棄処分の場合の海水中放射性核種の許容濃度については、Isaacs<sup>68)</sup>を中心

として米国科学アカデミーで検討されたものがあり、許容濃度の計算例も示されている。

## 第5節 本研究の目的および概要

### 5-1 わが国における処理・処分に関する問題点のまとめ

電力と日本原子力発電会社が昭和44年1月に策定した電力長期計画によれば、今後10年間に運転を開始する原子力発電所は全国で20基、合計出力は約1,190万KW、建設着工分はさらに33基、約2,500万KWと計画されている。また通産省の総合エネルギー調査会の答申および原子力開発長期計画においては、昭和50年度600万KW、60年度までに3,000～4,000万KWの原子力発電規模<sup>9)</sup>を計上しており、わが国の原子力発電開発に積極的姿勢を示している。

また使用済核燃料の再処理についても、マグノックス被覆天然ウラン燃料（燃焼度3,900 MWD/t）およびジルカロイまたはステンレス鋼被覆の低濃縮ウラン燃料（燃焼度28,000 MWD/t）を対象とし、湿式 Purex 法を用いた規模0.7 t/aの再処理工場<sup>69)</sup>が、昭和46年には運転を開始する予定である。

このように大規模な原子力発電の具体化に伴い、発電所の運転によって必然的に発生する放射性廃棄物、および使用済燃料の再処理の過程で発生する放射性廃棄物は相当な量に達するものと予想され、その安全かつ経済的処理、処分方式の確立が今後の重要な課題となっている。原子力委員会廃棄物処理専門部会が昭和39年に行なった推定によれば、昭和48年度の時点で発生する液体および固体廃棄物量は表1-14に示すようなものとなる。現段階で同様な推定を行なうとすれば幾

表 1 - 14 放射性廃棄物発生量<sup>67)</sup>

レベル区分		液 体	固 体
極 低 レ ベ ル	m <sup>3</sup>	1.65 × 10 <sup>5</sup>	4,500
	Ci	0.018	1.70
低 レ ベ ル	m <sup>3</sup>	2.05 × 10 <sup>5</sup>	5,390
	Ci	18.5	14.2
中 レ ベ ル	m <sup>3</sup>	1.12 × 10 <sup>5</sup>	130
	Ci	6,6000	13,900
高 レ ベ ル	m <sup>3</sup>	17.6	76.0
	Ci	1.33 × 10 <sup>6</sup>	2.19 × 10 <sup>5</sup>
極 高 レ ベ ル	m <sup>3</sup>	57	—
	Ci	4.0 × 10 <sup>8</sup>	—
小 計	m <sup>3</sup>	4.82 × 10 <sup>5</sup>	10,100
	Ci	4.01 × 10 <sup>8</sup>	2.33 × 10 <sup>5</sup>

分異なった結果が得られるであろうが、現在研究機関や病院、大学などで発生している廃棄物量と比較すれば、いずれにせよ数年後の時点では、処理、処分の対象となる放射性廃棄物は飛躍的に増大することが明白である。

これらの放射性廃棄物のうち、再処理工程から排出されるものについて予定されている処理、処分の方式<sup>69)</sup>は、つぎのようなものである(図1-2)。すなわち分離第1サイクルから排出される高レベル廃液は、蒸発濃縮されたのち貯蔵され、分離第2サイクルやウラン精製工程などから排出される中レベル廃液は、酸回収工程へ送られて蒸発濃縮されるが、濃縮液は中和後貯蔵され、また蒸発缶蒸気は酸回収精製工程へ送られる。つぎに低レベル廃液は蒸発濃縮あるいは凝集沈殿法によって処理されるが、処理水は海中に放出され、濃縮液やスラッジはそのまま貯蔵される。

また被覆除去、低濃縮ウラン浸出溶解工程で生じる高レベル固体廃棄物は貯蔵庫で貯蔵され、中ないし低レベル固体廃棄物のうち、可燃性のものは焼却炉で焼却し、不燃性のものはコンクリートで固化してブロックを貯蔵する。

以上のように、再処理によって生じる液状および固体放射性廃棄物のうち、環境へ最終的に処分される予定のものは低レベル廃液の処理水のみであり、再処理廃棄物処理、処分の分野における当初の主要な問題は、沿岸海域への放出処分に関連するものである。放射能の量からみればほとんどの廃棄物が施設内に貯蔵されることになるが、これは放出処分以外に最終的処分方式が確立していないためであって、貯蔵処分はきわめて不経済であり、貯蔵容量には限度があるから、環境へ安全に放出処分しえない放射性廃棄物についても、最終処分方式を早急に確立する必要がある。

比較的少量の高レベルの液状廃棄物や固体廃棄物の処理と最終処分の問題はさておいても、中ないし低レベルの廃棄物、とくに蒸発濃縮液、化学処理によるスラッジや固体廃棄物などの最終処分と、処分を前提とした安定化処理の問題とは早急に解決する必要がある。このような必要性は、再処理廃棄物のみならず原子力発電所の廃棄物、現在日本放射性同位元素協会によって一括集荷、貯蔵されている各種事業所の廃棄物などについても同様に指摘できる。

放射性廃棄物を隔離処分できる環境は、海洋と陸上のいずれかであるが、わが国の場合は陸上処分の安全性を確保し難く、深海底を隔離の場として利用する深海投棄処分が有望視され、現行法もそのような方向で処分の規制を行なっている。地中処分を大規模に行なっている米国の状況と比べて、砂漠や乾燥地帯もなく、比較的多雨であるため地下水位が高く、水利用や土地利用が進み、火山国、地震国であるため地質地層が複雑である、などの自然地理条件を有するわが国では、地中処分の安全性確保がいかに困難であるかは明白であろう。

隔離処分の場を深海に求めるとすれば、安全性、経済性の点からみて最も合理的な投棄処分方式



を決定せねばならないが、同時に最終処分との関連のもとに廃棄物処理の体系も再検討し、合理化を図らねばならない。最終的な隔離処分に関する経験を持たないわが国の場合、欧米における実績や知識が参考になるとはいえ、すでに述べたごとくそれらは必ずしも合理的計画に基づいたものでなく、また水産資源を主要な蛋白源としている特殊事情や、放射線障害に対する安全性が外国の場合と比べて一般に厳しく要求されるという現実もあるので、わが国の実情に即した合理的な海洋投棄処分方法と、処分につながる処理の方法とを検討しなければならない。

## 5-2 研究の目的と概要

放射性廃棄物の処理と処理物の海洋投棄処分とを合理的に行なうとすれば、基本的にはおよそ次のような手順と方法とで具体的計画が決定されるべきである。

- (a) 既存の資料と調査観測の結果に基づいて、投棄処分場に適すると推定されるいくつかの海域を選定する。
- (b) 処分海域および隣接海域における水産資源の利用開発の状態、水産生物による放射性物質の濃縮に関する資料などに基づき、投棄処分に由来する海水の放射能汚染に対して許容濃度を設定する。この場合、許容濃度が適用される海洋の部分は、ある広さを持った海域のある深さまでとして決定される場合もあり、また深度のみで限定される場合もありうる。
- (c) 投棄場となる深海における流動と混合拡散とに関する実測資料や推定資料を利用し、理論解析を行なうことにより、許容濃度が適用される海洋の部分において許容濃度が守られるように、投棄場となる深海底において全ての投棄体から漏出する放射能の量的速度を決定する。つまり許容濃度に対し許容漏出速度を決定する。
- (d) 投棄場における許容漏出速度をこえず、しかも経済的であるという条件のもとに、数種の投棄体を設計しまた投棄数や投棄間隔など投棄方法を決定する。通常は処分すべき放射性廃棄物の性状と量とが判明しており、それらの廃棄物に対し、処分後の放射性物質の漏出抑止を目的として最終的に施す安定化処理法（固化法やゲル化法）がいくつか考えられ、また安定化処理したもの、あるいは未処理の廃棄物を収納する容器が幾種類か考えられる。

したがって実際的には、廃棄物の性状、安定化処理法、投棄容器などの組み合わせとして形成される投棄体のうちから、投棄体の破壊や漏出に対する抵抗性から判断して許容漏出速度をこえず、しかも経済的であるような投棄体を数種類選定することになる。

- (e) 海洋投棄処分の経済性は投棄体のみならず処分海域までの輸送や投棄方法にも関連し、また安全性についても処分後のみならず処分以前の取扱いの際にも考慮せねばならないから、これらの

総合的な比較検討に基づいて、最適の投棄処分場、最適の投棄体と投棄方法とを決定する。

以上のように、放射性廃棄物の海洋投棄処分を合理的に行なうためには、広い学問分野にまたがる多くの問題を解決せねばならないが、本論文では、それらのうちから幾つかの基礎的問題をとりあげて検討し、海洋投棄処分と処分を前提とした安定化処理とに関する技術の開発と方式の決定、および安全性の評価という問題の一端を解明しようとするものである。

すなわち、第2章においては、海洋投棄処分を前提とした安定化処理の問題をとりあげ、主として液状廃棄物のセメント固化法および含水硬化樹脂を用いたゲル化法の技術的な問題点を解明し、また深海における破壊に対する安全性を検討した。第3章においては、セメント固化法や含水硬化樹脂固化法の安全性を放射性核種の溶出という観点から検討し、溶出の抑止を目的とする化学的安定化処理法についても検討を加えた。また固化体からの溶出と投棄体からの漏出とを定量的に推定する方法について理論的研究を行ない、投棄体からの漏出防止設計および安全性評価方法の基礎を確立せんとした。さらに溶出、漏出の推定に関連して、多孔性固体内における放射性核種の拡散係数を測定する方法について検討した。

第4章と第5章においては、海水中に漏出した放射性物質が人間に還元される過程における2、3の問題を研究の対象とした。すなわち第4章では、まず海水中に移行した放射性核種の存在形態について考察するとともに、浮遊懸濁物への吸着性という観点から実験的な検討も加えた。ついで海洋における流動や混合拡散に関する知識をまとめ、深海底から表層への放射性物質の輸送を推定する方法や、投棄の試算に関する過去の研究を比較検討し、さらに新たな観点から若干の検討を加えた。第5章においては、水産生物の放射能汚染の問題をとりあげ、必ずしも深海投棄処分に由来するものに限定せず、この分野における問題を広く見渡すとともに、とくに未知の問題が多い放射性核種の濃縮の機構について研究を行なった。

## 参 考 文 献

- 1) Bruce, F.R. : "The origin and nature of radioactive waste in the United states atomic energy program", Disposal of Radioactive Wastes, Vol.1, p.3, (1959)
- 2) Stevenson, C.S. : "Effluent disposal consideration and summary of method used", Symposium on the Reprocessing of Irradiated Fuel, Vol.1, p.351, (1957)
- 3) Amphlett, C.B. : "Treatment and disposal of radioactive waste", Pergamon Press, P.76, (1961)
- 4) Irish, E.R. and Reas, W.H. : "The purex process - A solvent extraction reprocessing method for irradiated uranium", Symposium on the Reprocessing of Irradiated Fuels, Vol.1, p.83, (1957)
- 5) Reid, D.G., et al. : "Reprocessing of fuel containing zirconium", A/conf., p.526, (1958)
- 6) Shank, E.M. : "Process chemistry", Progress in Nuclear Energy Series III, Vol.2, p.279, (1958)
- 7) Rodger, W.A. and Keeler, R.A. : "Solid wastes", Reactor Handbook, Vol.II, Fuel Reprocessing, p.512, (1961)
- 8) Stuff, A.N.L. : "Radioactive waste from reactor operation", Hearing on Industrial Radioactive Waste Disposal, Vol.1, p.122, (1959)
- 9) 板倉哲郎, 橋本達也 : "原子力発電所からの放射性廃棄物", 原子力工業, 第13巻, 第9号, p.10, (1967)
- 10) Walton, G.N. : "Fission and fission products", Atomic Energy Wastes, (1961)

- 11) 大塩敏樹 : “イオン交換を中心とした放射性廃水処理の研究”, 博士論文, P.14, (1967)
- 12) 石原健彦 : “放射性廃棄物のアスファルト固化処理”, 原子力工業, 第14巻, 第1号, p.43, (1968)
- 13) Ewen, M.Mc. : “Development of the flow sheet for incinerating contaminated combustible waste”, MLM - 267(232), (1959)
- 14) 岩井重久, 寺島 泰 : “高放射性廃液の固化処理(1)”, 水処理技術, Vol.4, No.10, p.1, (1963)
- 15) 岩井重久, 寺島 泰 : “高放射性廃液の固化処理(2)”, 水処理技術, Vol.4, No.11, p.1, (1963)
- 16) 放射化学ハンドブック, 朝倉書店, p.582, (1962)
- 17) 阪田貞弘 : “使用済核燃料の再処理廃液の処理”, 原子力工業, Vol.8, No.12, p.17, (1962)
- 18) 石原健彦 : “再処理廃液とその処理及び処分”, 水処理技術, Vol.2, No.5, p.45, (1961)
- 19) Amphlett, C.B. : “Conversion of highly active wastes to solid products”, Atomic Energy Waste, Butterworths, p.282, (1961)
- 20) Glueckauf, E. and Heady, T.V. : Intern. Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy, Vol.9, p.635, (1955)
- 21) Domish, R.F. : “Calcination of high level wastes for ultimate disposal”, Nucleonics, Vol.17, No.12, p.22, (1959)
- 22) Domish, R.F. : “Rotary kiln calination of high level wastes as a first step in ultimate disposal”, Report of the 2nd. A.E.C Working Meeting for Fixation of Radioactive Wastes in Stable Solid Media, p.180, (1960)

- 23) Jonke, A.A. : "A fluidized - bed technique for treatment of aqueous nuclear wastes by calcination to oxides", TID - 7517, (1956)
- 24) Grimmett, E.S. : "Calcination of aluminum - type reactor fuel wastes in a fluidized bed", IDO - 14416, (1957)
- 25) Loeding, J.W. et al. : "Fluidized - bed conversion of fuel processing wastes to solid for disposal", Industrial Radioactive Waste Disposal, Vol.3, p.2004, (1959)
- 26) Buckham, J.A. and McBride, J.A. : "Pilot plant studies of the fluidized bed waste calcination process", Nuclear Science Abstract, Vol.17, No.2, p.361, (1962)
- 27) Lohse, G.E. : "Test of a vapor - space feed nozzle for calcining aluminum nitrate solutions in a fluidized bed", Nuclear Science Abstracts, Vol.16, No.12A, p.2069, (1961)
- 28) Jonke, A.A. et al. : "The use of fluidized beds for the continuous drying and calcining of dissolved nitrate solutions", Nuclear Science Engineering, Vol.2, p.303, (1957)
- 29) Allemann, R.T. and Johnson, B.M. : "Radiant heat spray calcination process for the fixation of radioactive waste, Part 1, Non - radioactive pilot plant", HW - 65806 RD, (1960)
- 30) Rodger, W.A. : "Treatment and processing of radioactive wastes", Disposal of Radioactive Wastes, Vol.1, p.451, (1960)
- 31) Blanco, R.E. and Struxness, E.G. : "Waste treatment and disposal progress report for February and March, 1962", Nuclear Science Abstract, Vol.16, No.22, p.4294, (1962)

- 32) Blomeke, J.O. : "Conversion of waste to solids by pot calcination",  
2nd. A.E.C. Working Meeting for Fixation of Radioactive Wastes in  
Stable Solid Media, Idaho Falls, (1960)
- 33) 矢戸圭一 : "工業化学概論(上)", 丸善, (1961)
- 34) Eliassen, R. and Goldman, M.I. : "Disposal of high level waste by  
fixation in fused ceramics", Industrial Radioactive Waste Disposal,  
Vol.3, p.1966, (1959)
- 35) Amphlett, C.B. and Warren, D.T. : "Fixation of activity in solid  
form by absorption on solid, part 1", Nuclear Science Abstract,  
Vol.10, No.21, (1956)
- 36) Watson, L.C., Durham, R.W., Erlebach, W.E. and Rae, H.K. : "The  
disposal of fission products in glass", Industrial Radioactive Waste  
Disposal, Vol.3, p.1980, (1959)
- 37) Bancroft, A.R. : "The incorporation of fission products into glass  
for disposal", Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol.38,  
p.19, (1960)
- 38) Patric, W.A. : TID - 7517, (1956)
- 39) Goldman, M.I., et al. : "Retention of fission products in ceramic  
glaze - type fusions", Proc. of the 2nd Intern. Conf. on the Peaceful  
Uses of Atomic Energy, USAEC, p.1871, (1958)
- 40) Boegly, W.J. and Struxness, E.G. : "An experimental facility for  
high level waste fixation studies", Industrial Radioactive Waste  
Disposal, Vol.3, USAEC, p.1951, (1959)
- 41) Tamura, T. : "Treatment of high level wastes by sintering",  
Industrial Radioactive Waste Disposal, Vol.3, USAEC, p.1938, (1959)

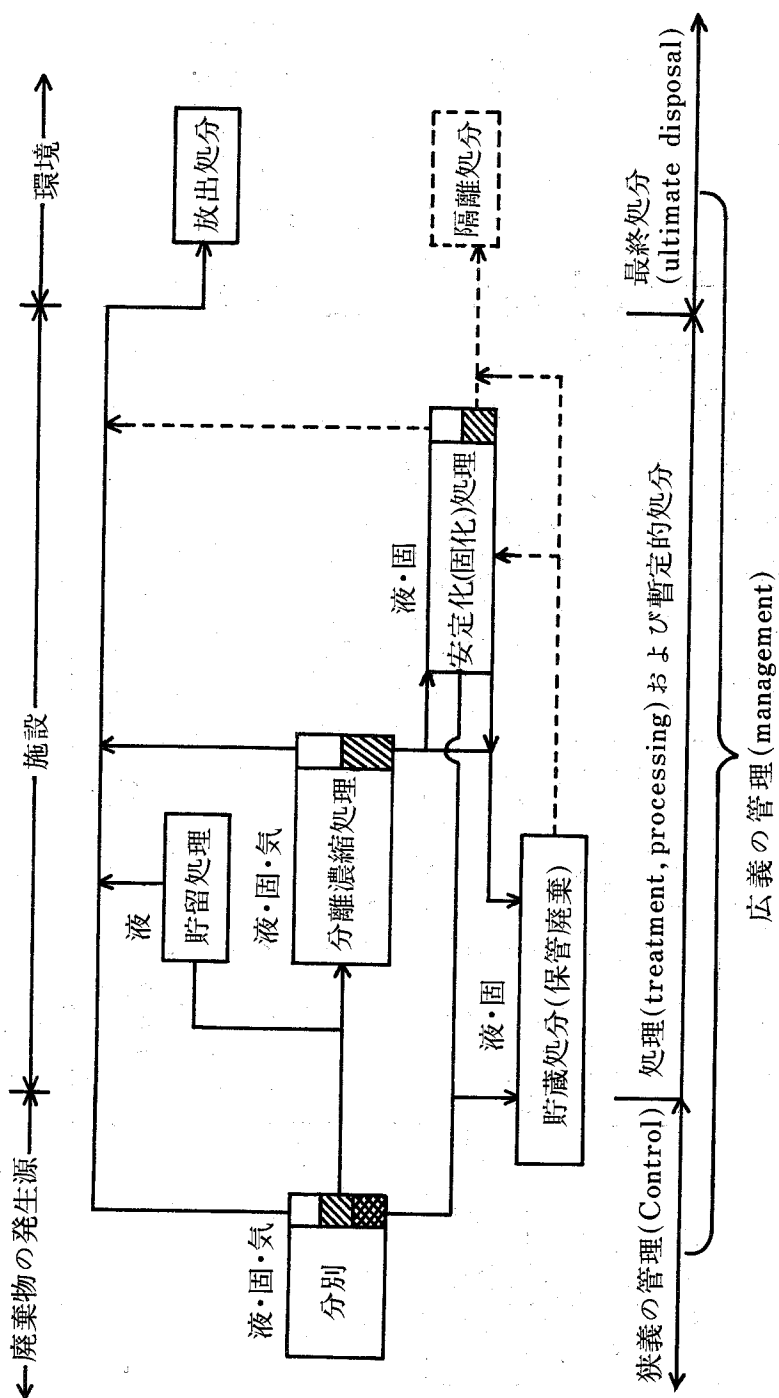
- 42) Bonniand, R. and Sonbret, C. : "The present state of research on the vitrification of concentrated solution of fission products, Nuclear Science Abstracts, Vol.16, No.19, p.3409, (1962)
- 43) Robinson, G.C. : "Summary of summer work on the incorporation of radioactive isotopes in ceramic masses", USAEC. Rept. CF-58-4-74, (1958)
- 44) Christenson, C.W. and Thomas, R.G. : "The use of ceramic sponges for high level waste disposal", Intern. Conf. on Water Pollution Research, London, Paper No.31, (1962)
- 45) Los Alamos Scientific Laboratory : "The use of ceramic sponges for ultimate disposal of radioactive wastes", Industrial Radioactive Waste Disposal, Vol.3, p.2000, (1959)
- 46) Thomas, R.G. et al. : "Ceramic sponges for radioactive waste disposal", 2nd AEC Working Meeting for Fixation of Radioactive Waste in Stable Solid Media, Idaho Falls, (1960)
- 47) Christenson, C.W. : "Ceramic sponges for radioactive waste disposal", JAWWA, Vol.51, No.3, (1959)
- 48) Dejonghe, P. et al : "Asphalt conditioning and underground storage of concentrates of medium activity", Proc. of the Third Intern. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Vol.14, p.774, (1965)
- 49) Belchim, S.A. : "Insolubilization of radioactive concentrates by asphalt coating", EURAEC - 695, (1963)
- 50) Rodier, J. et al : "Bitumen coating of the radioactive sludges from the effluent treatment plant at the Marcoule Center", CEA - 2331, (1963)

- 51) Rom, A.M. : "Incorporation of intermediate - level waste in asphalt ; Preliminary design and cost estimate of a full scale plant for ORNL", ORNL - TM - 1697, (1967)
- 52) Belchim, S.A. : "Research into water and radioactive residue treatment", EURAEC - 443, (1962)
- 53) Rodger, W.A. : "Treatment and processing of radioactive waste", Disposal of Radioactive Wastes, Vol.1, p.451, (1960)
- 54) 角谷省三, 能見光彦 : "放射性廃棄物処理の現状と問題点", 原子力工業, 第9巻, 第4号, p.17, (1963)
- 55) 杉本仙市 : "増大する放射性廃棄物を施設拡充で対処", 原子力工業, 第11巻, 第11号, p.6, (1965)
- 56) Burns, R.H. : "Radioactive waste control at UK AERE, Harwell", Disposal of Radioactive Wastes, Vol.1, p.413, (1960)
- 57) 海洋放出調査特別委員会 : "試算分科会報告書(Ⅱ)", 原子力安全研究協会, (昭.42)
- 58) Pearce, R. : "Disposal of radioactive liquid wastes to the ground at Hanford", Industrial Radioactive Waste Disposal, Vol.2, p.1139, (1959)
- 59) Brown, R.E. et al. : "Experience in the disposal of radioactive wastes to the ground at two production sites", Proc. of the 2nd Intern. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Vol.18, p.95, (1958)
- 60) 石原健彦 : "廃棄物処理の規制と一括処理処分", 原子力工業, 第11巻, 第11号, p.1, (1965)



- 61) Waldichuk, M. : "Containment of radioactive waste for sea disposal and fisheries off the Canadian Pacific Coast", Disposal of Radioactive Wastes, Vol.2, p.60, (1960)
- 62) 原子動力研究会 : "放射性廃棄物処理総説", 日本原子力産業会議, p.395, (1964)
- 63) "Sea disposal container test and evaluation", AEC Research and Development Report, TID - 4500, (1961)
- 64) Carritt, D.E. : "A report to the National Academy of Sciences - National Research Council Committee on effects of atomic radiation on oceanography and fisheries concerning the feasibility of the disposal of low - level radioactive waste into the inshore waters of the Atlantic and Gulf Coasts of the United States", Atlantic Coastal Sub - Committee, (1958)
- 65) 市川竜資 : "海洋放射能汚染の防護", 保健物理, Vol.3, p.317, (1968)
- 66) Brynielsson, H. : "Radioactive waste disposal into the sea", Safety Series No.5, IAEA, p.60, (1961)
- 67) 原子力委員会 : "廃棄物処理専門部会報告書", p.88, (1964)
- 68) "Disposal of low level radioactive waste into Pacific coastal water", NAS - NRC Publication 985, (1962)
- 69) "再処理事業計画の概要", 動力炉・核燃料開発事業団

図1-1 放射性廃棄物の管理体系





## 第2章 セメントあるいは含水硬化樹脂による 放射性廃棄物の固化に関する研究

### 第1節 緒 論

放射性廃棄物の海洋投棄処分を計画するうえに、安全かつ経済的な投棄体の設計、製作ということが一つの重要な問題となるが、具体的には、廃棄物を封入する容器の性状と廃棄物の封入方法とをどのように合理的に決定するかという問題に帰する。

隔離処分のうちでも、地中埋没や海洋投棄の場合には廃棄物を収納するものとして容器が使用されるが、容器は処分後の放射性物質の漏出を防止するためのものであると同時に、廃棄物を処分するまでの間の取扱いを安全ならしめるためのものでもある。廃棄物を容器に封入する場合には、廃棄物が発生した際の、あるいは濃縮処理を施した後の性状のまま容器に封入する方法と、さらに安定化処理を施して封入する方法とが考えられるが、前者の方法によるとすれば、容器の安全性と経済性とがそれぞれ処分の安全性と投棄体の経済性とを支配し、後者の方法によるとすれば、容器のみならず内容物の性状も安全性と経済性に関係する。

海洋投棄用容器の設計については、わが国において基礎から実際規模までの比較的大がかりな研究が進められている。すなわち佐々木ほか<sup>1)~6)</sup>は、モルタル円筒容器を用いて静水圧加圧試験を行ない、円筒壁厚や半径と破壊圧力との関係、連続加圧下における歪の変化などを調べているほか、海中における容器の終速度と衝撃による破壊、モルタル容器壁中の拡散による放射性物質の漏出、金属製容器の腐食などの問題についても基礎的な研究を行なっている。また土木学会原子力関係コンクリート小委員会<sup>7)~10)</sup>は科学技術庁の委託により、鉄筋コンクリート容器の開発を目的として、種々の形状の密閉式鉄筋コンクリートの予備設計から大型模型容器の耐圧性、耐衝撃性に至る強度設計に関する研究や、弁式容器の開発、容器コンクリートの水密性、容器内面の耐食性などに関する研究を広範囲に行なっている。これらのうち容器の耐衝撃性については赤塚と関<sup>11)12)</sup>による詳細な報告がある。欧米において行なわれた投棄用容器に関する研究はあまりに見当たらないが、PohlmanとLemcoe<sup>13)</sup>とは、容量208ℓ(55ガロン)のドラム缶の内面あるいは外面に一樣な鉄筋コンクリートの壁を持たせたもの、208ℓのドラム缶に114ℓ(30ガロン)のドラム缶を設置し、両者の間にコンクリートを打設して容器壁としたものなど、実際規模の容器を用い、高静水圧下における耐圧性と高静水圧下における耐衝撃性について実験的研究を行なっている。

以上の研究では、液状放射性廃棄物や圧縮処理後の固体廃棄物その他を、その性状のまままで封入

しうということ为前提としており、投棄体の安全性は容器で確保することになる。それぞれの研究結果の具体的な内容は別として、廃棄物に安定化処理を施してから封入する方法との比較に関連する主要な結果をとりあげてみると、a) 鉄筋コンクリートで投棄容器を製作する場合、容器の安全性を支配するものは侵食とか水密性よりも、耐圧性と耐衝撃性である、b) 水深2000m以上の静水圧あるいは海底岩盤への衝突に耐える強度を持たせるとすれば、廃棄物を収納する内部の有効な空間は、容器全体の数10%になる、c) 処分後の耐圧性と耐衝撃性とは同時に考慮せねばならないが、衝撃のみを独立にとりあげてみると、処分後の衝撃よりも投棄体の取扱いの際の事故による衝撃が耐衝撃設計を支配する可能性が大きい、d) 耐圧設計は容器内外を等圧化するための弁、その他を設けることによって簡略化できる、などとなる。とくに b) については、土木学会原子力関係コンクリート小委員会の結果によれば密閉式の球形容器、卵形容器で内容積率はそれぞれ36%、19%、円筒形容器では13%以下である。またPohlmanとLemcoeとによれば、容量208ℓのドラム缶の内面に鉄筋コンクリート壁を持たせたものがよく、壁厚は少なくとも5cm(2インチ)以上とし、内外部を等圧にする必要があるが、この場合の内容積率は62%、壁厚を10cmとすれば約30%、15cmとすれば約15%となる。

以上の結果によれば、投棄体の処分前後の安全性を全面的に容器によって確保することは必ずしも経済的でない可能性があるとともに、経済性をわずかにでも高めようとすれば安全性が急激に低下する。したがってまた、廃棄物の性状に応じて安定化処理を施し、処理生成物に適合した容器を用い、全体として合理的な投棄体を製作することの必要性が痛感される。安定化処理の主要な目的は、容器の内容物にも耐圧、耐衝撃強度を持たせて投棄体の損傷や破壊に対する安全性を確保する、損傷や破壊が生じた場合に内容物中の放射性核種が漏出することを抑制する、そしてこうした特性を持たせることによって容器の構造を簡略化し、投棄体全体としての経済性もできるだけ高める、などであり、必ずしもこれらの目的全てが満たされる必要はないが、これらの目的にそった安定化処理を廃棄物の性状に応じて施すことが必要である。

最終処分を前提とした放射性廃棄物の安定化処理法の概要は第1章で述べた。ガラス化法その他の高度の安定化処理法、アスファルト固化法、セメントやコンクリートによる固化法などのいずれも、海洋投棄処分のための安定化処理として有利な幾つの特徴を持っているが、すでに欧米においては処理と処分との面で実績があるということから、実績のないわが国においてまず検討すべき処理法はセメントやコンクリートによる固化法であろう。アスファルト固化法も本来は有望な安定化処理法の1つであるが、すでに述べたように特許に関して不利な立場にあるという非科学的な問題があり、またガラス化法その他についてはまだ少し時間をかけて検討すべき問題であると考えら

れる。これらの処理法の他に、研究および実際面ではあまり取り上げられていないが、放射性廃棄物をゲルないしはゼリー中に封入する方法がある。ゲル自身は強度を持たないが、容器が破壊されても廃棄物が直ちに分散しないという利点があり、とくに投棄体の取扱い事故によって容器に損傷や破壊が生じた場合の危険性を低下させることができる。

以上のような観点から本章においては、実績があるにもかかわらず固化設計に関する基礎的資料の少ないセメント固化法と、比較的研究の少ないゲル化法とを取り上げ、処理の難易や物理的強度から処理条件を検討し、さらに投棄体模型によって耐圧性についても検討を加える。なおゲル化の方法としては、含水硬化樹脂を用いることを試みたが、その適否は別としてこうした方法に関する研究は現在までのところ他に例が見当たらない。

## 第2節 セメントを用いた放射性廃棄物の固化法

### 2-1 概 説

セメントは従来より土木建築材料として広く用いられており、その水和生成物であるセメントペースト、骨材を添加して得られるモルタルやコンクリートなどの物理化学的特性や、配合設計、施工方法などについては多くの知識がある。そうした知識に基づいて、放射性廃棄物をセメントによって固化する方法の得失を概略推定してみると、利点としてはa) セメントは比較的安価な固化剤であり、原材料費から判断すると経済的な固化が行なえる可能性がある、b) 固化の機構はセメント成分と水との水和反応に基づくものであり、セメントと放射性廃液、あるいはセメント、水と固体廃棄物との混合攪拌という比較的簡単な操作で固化することができる、c) セメント水和物は放射線遮蔽性能を持つから、固化作業時や処分に至る間の取扱いにともなう放射線防護の問題が少ない、d) セメント水和物の物理的安定性は比較的高く、固化を適切に行なうならば、放射性核種を長期間物理的には安定に固相に封入することができる、などの諸点があげられよう。一方、e) 固化によって廃棄物の体積および重量が増加する、f) 固化体中放射性核種の溶出に対する抵抗性には不明の点が多い、など不利な点も有している。

以上のような得失を有するセメント固化法はすでに処理、処分の面での実績を有しているが、固化設計に利用しうる資料や固化法の工夫改良に関する研究は比較的少ない。White と Lahaie<sup>14)</sup> はU、Pu および $\text{NH}_4\text{NO}_3$  を含む酸性の中レベル廃液を固化するために、アスファルト固化法を含む幾つかの方法を比較検討し、セメント固化が有利であることを明らかにしている。Emelity 他<sup>15)</sup> は、 $^{241}\text{Am}$ — $^{239}\text{Pu}$  を含む強硝酸性の廃液を中和したのちセメントによって固化する方法を

検討し、プラントの運転についても報告している。このほか土木学会原子力関係コンクリート小委員会<sup>8)</sup>は、液状廃棄物をセメント固化する場合については塩類が固化および固化体の諸性質におよぼす影響を調べ、固体廃棄物についてはプレバクドコンクリート工法の利用、水ガラスグラウトの利用などを検討している。この研究は比較的広範囲の問題をとらえているが、対象とする液状廃棄物とその成分とは蒸発濃縮処理後のものであり、化学処理によって生じる2次廃棄物は含まれていないこと、固化に影響する因子と固化体の静水圧に対する耐圧性や耐衝撃性との関係が明らかにされていないことなどに問題が残されている。

以上の点を考慮し、また検討すべき他の問題もとりあげながら、本節においては液状廃棄物の固化に対する共存化学成分の影響、濃縮廃液として代表的な再処理廃液の固化、無機および有機イオン交換体の固化などに関して実験的な検討を加える。

## 2-2 液状廃棄物の固化に対する共存化学成分の影響

### 2-2-1 緒 言

セメントに適量の水を加え、適当な時間だけ練り混ぜたセメントペーストは、セメント成分の水と反応の進行に伴って凝結現象と硬化現象とを起す。この両現象が順調に進行することは、物理的に、また化学的にも安定な固結体を得るために欠くことのできない条件であるが、さらにまた混合、打設などの一連の固化作業を容易に行なうためには、セメントと水との混合から凝結開始までの間に適当な時間間隔が存在し、その間にセメントペーストのいわゆるworkabilityが良好であることも必要である。通常のセメントペースト、モルタル、コンクリートなどの場合には、セメント、水、骨材などの配合を適切に行なうことによって上述のような条件を具備させることも容易であるが、一方、固化の対象となる放射性廃液は、通常多種多量の溶存塩、析出塩や難溶性の塩、さらにはまた酸やアルカリなどを含んでおり、したがってセメントと混合、固化する場合には、これら化学成分の影響によってworkabilityや凝結開始、凝結硬化の進行に異状を来し、その結果、固化体の物理化学的安定性がそこなわれる可能性がある。こうした観点から、主要な可溶性塩類と難溶性の水酸化物について、これらがセメントペースト中に存在する場合のそれぞれの影響を実験的に検討した。

### 2-2-2 実験方法

#### 1) 使用セメント

セメントは大別してポルトランドセメントと混合セメントとに分けられるが、後者は前者にそれ

それ高炉スラグ、シリカ質混合材、アルミナ質混合材などを添加したものであって、凝結、硬化反応の主体となるものは母材のポルトランドセメントである。混合材添加によってworkabilityや耐食性、水密性を改善するが、発熱、乾燥収縮も生じやすい。ポルトランドセメントには、普通、早強、中庸熱ポルトランドセメントなどの種類があるが、最も一般に、しかも多量に用いられているのは普通ポルトランドセメントである。早期強度を必要とする場合には早強ポルトランドセメントを、発熱の抑制などの目的のためには中庸熱ポルトランドセメントを用いるが、長期的にみた物理的特性は、普通ポルトランドセメントのそれと比べて大差はない。

本実験では、最も基本的な化学組成をもち、最も共通的な物理的特性を示すセメントとして普通ポルトランドセメントを使用した。その化学組成は表2-1に示すようにCaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などを主成分としているが、さらにこれらはたがいに結合して珪酸3石灰(3CaO・SiO<sub>2</sub>)、珪酸2石灰(2CaO・SiO<sub>2</sub>)、アルミン鉄4石灰(4CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、アルミン酸3石灰(3CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)などの組成鉱物を形成している。

表2-1 普通ポルトランドセメントの化学成分<sup>16)</sup>

成 分	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>
含有率 (%)	2.11~23.2	4.5~6.2	2.6~3.6	63.5~65.4	0.9~2.6	1.0~2.1

これらに水を加え、いわゆるセメントペーストとすると、セッコウ、アルミン酸3石灰、珪酸3石灰および水酸化石灰の溶液となり、これらと珪酸3石灰のうちから、アルミン酸3石灰の水和物、Ca(OH)<sub>2</sub>、3CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・3CaSO<sub>4</sub>・31.5H<sub>2</sub>O および珪酸石灰水合物の触毛状、または微少の結晶を生じる。<sup>16)</sup> このようなセメント水合物結晶が成長し、遊離水が結晶水に変化するとともに、セメントペーストは硬化し、ある時間後には物理的に安定な固結体が得られる。

## 2) 固化液中の化学成分

通常の放射性廃液中に存在する多くの塩のうち、セメント成分との反応が予測される硫酸塩、炭酸塩、磷酸塩の代表的なものとしてNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>を、またセメント成分との反応性は明確ではないが廃液の中和などによって生成される塩酸塩、硝酸塩としてNaCl, NaNO<sub>3</sub>, CaCl<sub>2</sub>を、また廃液の中和や廃液の凝集沈殿処理などによって生成される難溶性水酸化物としてFe(OH)<sub>3</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>を、さらにアンモニウム塩としてNH<sub>4</sub>Clを、また酸、アルカリとしてHNO<sub>3</sub>, NaOHを選んだ。

これらの塩のうち、セメント成分との反応性をもつものはセメント成分の水和の過程で直接化学



的な影響を及ぼし、その結果物理的な安定性にも影響を及ぼすであろう。まったく反応性をもたないものはセメント水和物の凝結、硬化に関与することなく、硬化が進行したのちには水和物結晶間に自由なイオンあるいは結晶として分散して存在し、固結体の安定性には物理的に影響するものと思われる。しかしセメントは多くの化学物質から成り、その水和反応もきわめて複雑であるために、練り混ぜ水中に不純物として存在する塩が、セメントペーストの硬化の最終段階までにどの程度化学的に、どの程度物理的に影響するかを詳細に知ることは容易ではない。したがってここでは、練り混ぜ水中に等モル濃度で存在する化学成分がセメントペーストの workability に与える影響と、良好な workability が得られる配合を採用した場合の 28 日強度に与える影響とを調べ、それぞれの化学成分の総合的な影響度を比較検討することにした。

実験に供する可溶性塩類の濃度は、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の溶解度が低いために最大限を 1 モル濃度とした。 $\text{Fe}$ 、 $\text{Al}$  の水酸化物については、定められた濃度の純粋な水酸化物の混合液を調整することが困難であるため、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  の 1 モル溶液に  $\text{NaOH}$  の 3 モル溶液を等量加え、約 0.5 モル濃度の水酸化物混合液を調製した。したがってそれらには約 1.5 モル濃度の  $\text{NaNO}_3$  も含まれることになる。

以上の化学成分の他に、実際の廃液処理によって生じた  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  の濃縮スラッジもとりにあげた。これは京都大学原子炉実験所の廃棄物処理施設において生成されたものであるが、凝集沈殿処理および凍結再融解処理によって高度に脱水濃縮されており、IR Type - Electoro - magnetic Moisture Meter (Kyoto Electronics Manufacturing Co) によって測定した含水率は約 75% である。

以上の化学成分を含む液の濃度、 $\text{pH}$ 、比重をまとめて表 2-2 に示す。

表 2-2 固化液の性状

化 学 成 分	濃 度 (M/L)	pH	比 重
$\text{NaCl}$	1	6.15	1.042
$\text{NaNO}_3$	1	6.15	1.056
$\text{NH}_4\text{Cl}$	1	5.56	1.018
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	1	6.30	1.116
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	1	11.60	1.094
$\text{CaCl}_2$	1	5.57	1.083
$\text{NaH}_2\text{PO}_4$	1	3.60	1.085
$\text{HNO}_3$	1	—	1.036
$\text{NaOH}$	1	—	1.043
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	0.5		
+ ( $\text{NaNO}_3$ )	(1.5)	7.55	1.095
$\text{Al}(\text{OH})_3$	0.5		
+ ( $\text{NaNO}_3$ )	(1.5)	5.35	1.078
濃縮 $\text{Fe}(\text{OH})_3$	—	—	1.135

注：可溶性塩類の比重は比重計で測定し、水酸化物の比重は体積、重量の測定によって算出した。

### 3) 固化方法および強度試験

それぞれの塩、酸、アルカリを含む液を練り混ぜ水とし、溶液 (ml) : セメント (gr)、あるいはスラッジ (ml) : セメント (gr) (これらを合わせて以下では固化液・セメント比、 $W_s/C$  と呼ぶ) を変えてセメントペーストの workability を観察したのち、内径 5 cm、高さ 10 cm の円筒型枠に打設した。凝結が短時間で生じ適当な workability が得られない溶液はさらに希釈し、上記と同様な操作を繰り返した。セメントペーストは打込み 1 日後に脱型し、ポリエチレン袋に密封したのち 20℃、湿度 100% で空中養生した。

28 日間養生したのち、供試体の 1 軸圧縮強度を荷重速度約  $5 \text{ kg/cm}^2/\text{s}$  で測定した。なお 1 つの試験値は、一部のものを除き 3 供試体測定値の平均値として求めた。

#### 2-2-3 Workability に対する可溶性塩類、難溶性水酸化物の影響

放射性廃液をセメントによって固化する場合、硬化が進行したのちに高い物理化学的安定性を求めるべきことはいうまでもないが、固化作業を能率的にしかも安全に行ない、また硬化後の物理化学的安定性を高めるためには、容器への打込み前にセメントペーストの凝結が始まらず、混合、打設など一連の作業中、セメントペーストが workable であることも重要な条件である。

コンクリート工学においては、まだ固まらないコンクリートの性質として、水量の多少による軟かさの程度を consistency、これによる打込み易さの程度および材料の分離に抵抗する程度を workability、型にはめこめることができ、脱型すると変形はするが材料が分離することがない性質を plasticity と呼んでいるが、このうちでも workability と plasticity が不可欠の性質とされている。放射性廃液を練り混ぜ水とする場合には、固化による体積増加を避けるためにも骨材を用いないのが得策である。このような骨材を含まないセメントペーストの性質としては、適当な軟かさと練り混ぜ易さ、打込み易さおよび打込み後のセメント水和物と水との分離、すなわち breeding に対する抵抗性などが必要とされるが、ここではこれらの性質を総称して workability と呼ぶことにする。

練り混ぜ水に不純物を含まない通常のセメントペーストの workability は、水・セメント比 ( $W/C$ ) に支配され、 $W/C$  が 30~60% の範囲で workable なセメントペーストが得られるが、約 50% 以上では breeding の程度が比較的大きくなる。通常のセメントペーストやモルタル、コンクリートでは多少の breeding はさして問題とならないが、放射性廃液を練り混ぜ水とする場合には、breeding 液が固化体の上面で乾燥することにより、放射性核種がその部分に濃縮される恐れがある。したがって固化の安全性から考えると、できる限り breeding の程度を小さく

く止めることが望ましい。こうした観点からすれば、通常のセメントペーストについて breeding が少なく、workability も良好であるような  $W/C$  は、35～45% 程度であると考えられる。以上のことから、ここでは  $W/C$  が 35～45% の通常のセメントペーストが標準的な workability を示すものとし、練り混ぜ水に化学成分が共存する場合のセメントペーストの workability を比較検討する。

実験に供した可溶性塩類について、これらを含むセメントペーストの workability が、固化液・セメント比 ( $W/C$ ) によって変化する状態を表 2-3 に示す。標準とする  $W/C$  35～45% のセ

表 2-3 Workability に対する可溶性塩類の影響

化学成分	濃度 (M)	固化液・セメント比 ( $W/C$ , %)						
		35	40	45	50	55	60	65
$Na_2SO_4$	1	中～硬× 10分以内に凝結	中 ○	中 ○	中	軟～中	軟	軟 ×
$Na_2CO_3$	1	(×)	硬 × 瞬 結	(×)	硬 × 瞬 結	(×)	硬 × 塊状分離	(×)
	0.5	(×)	中～硬× 3分以内に凝結	(×)	中～硬× 3分以内に凝結	(×)	軟～硬 5分以内に凝結	(×)
	0.1	硬 × 10分以内に凝結	(×)	中～硬× 10分以内に凝結	中～硬	軟～中○	軟～中○	軟
$NaH_2PO_4$	1	硬 × 3分以内に凝結	硬 × 3分以内に凝結	中～硬× 5分以内に凝結	中 ○	中 ○	軟～中	軟～中
$NaCl$	1	中 ○	中 ○	軟～中○	軟	軟 ×	(×)	(×)
$NaNO_3$	1	中～硬○	中 ○	中 ○	軟	軟	軟 ×	(×)
$NH_4Cl$	1	中～硬	中～硬○	中 ○	軟～中○	軟	軟 ×	(×)
$CaCl_2$	1	硬 × 3分以内に凝結	中～硬× 5分以内に凝結	中～硬× 10分以内に凝結	中～硬× 10分以内に凝結	軟～硬○	軟～硬○	軟～中○ ゲル化

注：1) 水・セメント比 35～45% のセメントペーストに比べて、軟らかさ、練り混ぜ易さの不足のものを“硬”、同等のものを“中”、過度のものを“軟”とする。

2) 凝結時間、打込み易さも考慮して、総合的に workable なものを○、unworkable なものを×とする。

3) かっこ内は推定にもとづくもの。

メントペーストに比べ、軟らかさ、練り混ぜ易さの不足のものは「硬」、ほぼ同等のものは「中」、軟らかさが適度で breeding を生じるものは「軟」として表わし、さらに凝結が比較的短時間（約15分以内）で起こり、総合的にみて unworkable なものを×印で、workable なものを○印で示した。練り混ぜ水中に1モルの濃度で溶存する塩類のうち、セメント成分の初期の水和、ペーストの凝結に対する影響度が小さく、workable な配合の範囲を変動させる度合の小さいものは、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  などであって、なかでも  $\text{NaCl}$ 、 $\text{NaNO}_3$  の場合は35～45%の $\frac{W_s}{C}$ の範囲で workable であり、塩の存在の影響はほとんど観察されない。これらの塩は、セメント成分との反応性に乏しく、練り混ぜ時のセメントペースト中においてはほとんどがセメントの水和反応に無関係にイオンとして存在するものと推定される。 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  はセメントペースト液相中に過飽和状態で存在する  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  と反応し、ペーストの凝結時間を支配する  $\text{CaSO}_4$  を生じさせることが予想されるにもかかわらず、現実には凝結開始やそれまでの workability に影響する度合は小さい。土木学会原子力関係コンクリート小委員会<sup>8)</sup>、左合、村田<sup>17)</sup>なども0.5モルの  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液によって同様な結果を得ている。 $\frac{W_s}{C}$  35%のものを除けば、セメントペースト練り混ぜ時の発熱が遅発であることから判断すると、1Mの濃度でも  $\text{CaSO}_4$  を生成する反応は急速には進行せず、したがって初期においては反応それ自身の影響、生成される  $\text{CaSO}_4$  がセメント成分の水和に及ぼす影響ともに大きくは現われないものと推定される。 $\text{NH}_4\text{Cl}$  は、セメント成分の水和に幾分影響するようであり、セメントペーストが workable である配合は40～50%の範囲に移動する。

一方、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  などの塩が存在する場合には発熱反応が生じ、凝結が促進されるとともに workability が低下する。なかでも  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の影響度は大きく、1モル濃度では $\frac{W_s}{C}$ の広い範囲で瞬結の傾向を示し、 $\frac{W_s}{C}$ の高い範囲ではさらに塊状に分離する。0.5モル濃度でも凝結始発は早く、 $\frac{W_s}{C}$ が35～65%の範囲でも良好な workability は得られない。0.1モル濃度では $\frac{W_s}{C}$ 55%で workable となるが、これ以下の $\frac{W_s}{C}$ の範囲ではまだ約10分以内に凝結が進行し、workability が失われる。発熱や瞬結の程度から判断すると、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  とセメント成分との反応はきわめて急速かつ大であり、濃度の大きい場合にはセメントペースト液相中の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  のみならず、水和反応速度の大きい珪酸石灰やアルミン酸石灰などのセメント組成鉱物との反応も生じるものと思われる。また反応の過程で生じる  $\text{NaOH}$  とアルミン酸石灰との反応も予想されるが、これらはあくまでも憶測の域を出ない。

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  について  $\text{CaCl}_2$  の影響が大きく、 $\frac{W_s}{C}$ が35～45%の範囲では、凝結の早発が目立ち、適度の workability が得られる $\frac{W_s}{C}$ の範囲は50～65%に移動する。この範囲では水量

が多いにもかかわらず保水性が高く、breeding の傾向は全く見られず、凝結の進行とともにゲル状を呈することが特徴である。放射性廃液をセメント固化する場合には、廃液・セメント比の高い範囲で良好な workability が得られることが望ましいわけであるが、他方廃液・セメント比を高くとることによって固化体の物理的安定性が失なわれることになってはならない。セメントの水和に対する  $\text{CaCl}_2$  の影響の化学的根拠は明らかでないが、 $\text{CaCl}_2$  溶液がセメント中のアルミン酸石灰塩に作用して結晶性の複塩  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  を生成する<sup>16)</sup>ことも一つの原因としてあげられよう。

$\text{NaH}_2\text{PO}_4$  も  $\text{CaCl}_2$  についてセメント成分の水和、ひいてはセメントペーストの workability に影響を及ぼす。 $\text{Ws/C}$  の低い範囲で凝結が早発し、workability の良好な  $\text{Ws/C}$  の範囲は 50～60% に移動することは、 $\text{CaCl}_2$  の場合に類似している。主として磷酸カルシウムの生成反応による影響と考えられるが、他の化学反応が関与する可能性も否定できない。

つぎに  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  を含むセメントペーストの workability が  $\text{Ws/C}$  によって変化する状態の記録を表 2-4 に示す。固化液には 0.5 モルの水酸化物の他に 1.5 モルの  $\text{NaNO}_3$  が共存

表 2-4 Workability に対する  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  の影響

化学成分	濃度 (M)	固化液・セメント比 ( $\text{Ws/C}$ , %)						
		50	60	70	100	120	130	140
$\text{Fe}(\text{OH})_3$ + ( $\text{NaNO}_3$ )	0.5 (1.5)	硬 × 瞬 結	中～硬○ ゲル化	中～硬○ ゲル化	軟～中×	(×)	(×)	(×)
$\text{Al}(\text{OH})_3$ + ( $\text{NaNO}_3$ )	0.5 (1.5)	(×)	(×)	硬 × 瞬 結	硬 × 3分以内に ゲル化	中～硬× 3分以内に ゲル化	中～硬○ ゲル化	中 ○ ゲル化
	0.25 (0.75)	硬 × 3分以内に ゲル化	中～硬× 5分以内に ゲル化	中 ○ ゲル化	軟 ×	(×)	(×)	(×)

するが、すでに述べたように、セメント成分の水和やペーストの workability に対する  $\text{NaNO}_3$  の影響は少ないと考えてよい。 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  を含む固化液の pH は、表 2-2 に示すように、それぞれ 7.55、5.35、比重はそれぞれ 1.095、1.078 であって、混合状態の粘性はいずれも大きい、両者を比較すれば幾分後の方が大きい。

0.5 モルの濃度で不溶物として存在する  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  は、いずれもセメントの水和反応や workability に悪影響を及ぼし、凝結、硬化現象にも異状を生ぜさせる。すなわち、これらは、 $\text{Ws/C}$  の小さい範囲では発熱反応をともなってセメントペーストを瞬間的にゲル化させて workability を失なわせ、また  $\text{Ws/C}$  の増加とともにゲル化は見かけ上遅発となり、workability

— bilityも向上するが、同時にセメント成分の水和反応が阻害されるために、ゲルの硬化が進行しなくなる。したがって、練り混ぜ易さや打込み易さ、また breeding に対する抵抗性といったいわば見掛けの workabilityではなく、セメントペーストの品質が固化後の安定性をも保障できる程度に良好であるという真の意味で、workable なセメントペーストを得ることは困難となる。 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ の場合、 $W_s/C$  がそれぞれ  $>60\%$ 、 $>130\%$  の範囲で見掛け上 workable なセメントペーストが得られ、打込み後にゲル化が終了するが、それ以後の硬化は進行し難い。こうした傾向は  $\text{Al}(\text{OH})_3$  の場合により強い。0.25モルの濃度では、 $W_s/C$  が  $60 \sim 80\%$  の範囲で、0.5モルの場合に比べれば幾分良好な workability が得られる。

つぎに濃縮  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  の場合には、見掛け上の workability は  $W_s/C$  が  $200\%$  以上の配合条件のもとで得られ、ゲル化は進行するが、以後に硬化現象が見られない。0.5モルの  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  について得られた上述の結果からも予測されたが、濃縮された  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  を workability の良好な状態でセメントにより固化させ、物理的に安定な固化体を得ることはほとんど不可能といえる。

#### 2-2-4 圧縮強度に対する可溶性塩類、難溶性水酸化物の影響

表2-5に可溶性の塩あるいは難溶性の水酸化物を含む水および水道水を練り混ぜ水としたセメントペーストの28日強度を示す。

$\text{CaCO}_3$  を除いて実験に供した塩の1モル溶液は固化が可能であり、固化体はある大きさの物理的な強度を表わしている。等モル、等配合 ( $W_s/C$  40%) のものを比較すると、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  を含む場合に強度は大きく、それぞれ平均値として  $543$ 、 $519 \text{ kg/cm}^2$  の圧縮強度が得られる。しかし、3個の供試体間の変動も大きく約  $110 \sim 140 \text{ kg/cm}^2$  の変動巾をしている。これらの強度は、水・セメント比30、40%のセメントペーストの強度よりも大きく、したがって  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  を含む場合には強度がより増進するといえる。水中の硫酸塩が硬化したモルタルやコンクリートに接触すると、水酸化カルシウム、アルミン酸石灰との化合によってセメントバチルスを形成し、モルタルやコンクリートの体積を膨張させて化学的にも物理的にも悪影響を及ぼすことが知られているが、練り混ぜ水中に含まれる場合には、逆にセメントペーストの凝結、硬化を促進し、強度を増進させることを示している。しかし、28日の養生期間以後、長期にわたって物理的に安定であるか否かは明らかでない。

$\text{NaCl}$ 、 $\text{NaN}_3$  はセメントペーストの workability にはほとんど影響しなかったが、硬化後の強度には悪影響を及ぼし、圧縮強度はそれぞれ  $290$ 、 $270 \text{ kg/cm}^2$  となる。これらは硬化したセメントに対しては影響を及ぼさないが、練り混ぜ水中に含まれる場合にはセメント水和物の微少

表 2-5 圧縮強度に対する固化液中の化学成分の影響

固 化 液 固 化 物	濃 度 M	配 合		塩・固 化物含 有率(%)	供試体 比 重	圧縮強度 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )			
		gr(固)	: $\text{cm}^3$ (液)			①	②	③	平 均
NaCl	1	C:Ws	100: 40	1.2	2.04	303	303	265	290
NaNO <sub>3</sub>	1	"	"	1.6	2.04	275	268	266	270
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	"	"	3.2	2.09	586	522	448	519
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	1	"	100: 50	2.8	2.00	208	154	117	160
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1					固 化 不 能			
NH <sub>4</sub> Cl	1	"	100: 40	0.5	1.99	586	565	479	543
CaCl <sub>2</sub>	1	"	100: 50	2.7	1.93	530	501	471	501
Fe(OH) <sub>3</sub> +(NaNO <sub>3</sub> )	0.5 (1.5)	"	100: 60	3.4	1.84	191	182	172	182
Al(OH) <sub>3</sub> +(NaNO <sub>3</sub> )	0.5 (1.5)	"	100: 130	4.2	1.38	46	42	34	41
濃縮Fe(OH) <sub>3</sub>	—	"	100: 200	8.3		ゲル状のために強度試験は不能			
"	—	"	100: 250	8.8		"			
セメントペースト		C:W	100: 30	0	2.12	532	501	421	485
"		"	100: 40	"	1.99	446	405	388	413
"		"	100: 50	"	1.94	324	308	299	310
"		"	100: 60	"	1.89	258	228	199	225

結晶間に非結合性物質として混在し、全体としての水和物結晶の強度を弱めるものと推定される。

等モル等配合 ( $\frac{Ws}{C}=50\%$ ) の条件のもとで  $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  の影響を比較すると、前者が含まれる場合には強度が増進され  $501 \text{ kg}/\text{cm}^2$  の圧縮強度が得られるのに対し、後者の場合には強度が低下し、 $160 \text{ kg}/\text{cm}^2$  となる。ちなみに水・セメント比 50、60% のセメントペーストの強度はそれぞれ 310、 $225 \text{ kg}/\text{cm}^2$  である。いずれも練り混ぜ時には発熱を生じさせ、セメント成分の水和に化学的に影響しているとみられるが、影響の度合は両者においてまったく異なっている。通常多くの磷酸塩は、硬化したセメントに作用する場合には磷酸カルシウムの保護膜を形成してほとんど無害である<sup>16)</sup> が、本実験の結果によれば、練りませ水中に含まれる場合はセメントの正常な水和、硬化を妨げることがわかった。 $\text{CaCl}_2$  はセメント水和物の凝結促進剤として用いられている

ものであり、硬化後の早期強度も高くなる。

0.5モル濃度の $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の場合は、 $\text{W}/\text{C}$ が60%の配合のもとで圧縮強度は $182 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ の場合は $\text{W}/\text{C}=130\%$ の配合のもとで $41 \text{ kg}/\text{cm}^2$ である。これらの強度には共存する $\text{NaNO}_3$ も影響しているであろう。打込1日後において、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ を含む固化体はゲル状のままであり、以後の空中養生中には乾燥収縮、ひび割れが生じた。濃縮 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ は28日の養生後もゲル状のままであり、圧縮強度は生じていない。

これらの結果から判断すると、凝集沈殿や $\text{Fe}$ 、 $\text{Al}$ の塩を含む廃液の中和によって生じる $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ などについては、他の溶存化学成分に比べて相当低い濃度でなければ安定な固化は困難であり、とくに濃縮後に固化するという方法は採用できない。ただし、物理的な強度を無視し、ゲル化のみを目的とする場合にセメントを用いることも可能である。また、本実験においては良好なworkabilityが得られるという条件のもとで配合を決定しているが、unworkableな状態に対し、特別な練り混ぜ、成型を行なうとすれば、スラッジ・セメント比を小さくすることによって物理的安定性を高めうる可能性がある。これはさらに検討すべき問題であろう。

#### 2-2-5 圧縮強度に対する廃液中の酸、アルカリの影響

1~0.01モルの $\text{HNO}_3$ 、1、0.1モルの $\text{NaOH}$ を練り混ぜ水とし、配合比を40~60%にとった場合の圧縮強度を表2-6に示す。 $\text{HNO}_3$ の影響については、平均値でみると同一配合比のもとで固化液の酸濃度が増加するにつれ、幾分強度が低下する傾向がみられるが、低下の割合は小さく、同一条件のもとで固化した3供試体間に強度の変動の大きなものもあることから考えると、低下の傾向は必ずしも有意ではない。3つの測定値のうち、異状に小さいもの、あるいは大きいものを除いてあらためて比較してみると、酸濃度の増加とともに強度も増加するケースが多い。しかも、供試体の長さから判断されるように、breedingや収縮の程度は酸濃度の増加とともに減少している。 $\text{W}/\text{C}$ が40%の場合についてみると、異状値を除外した値は濃度が0.01、0.1、1モルの場合にそれぞれ364~391、507~591、462~553 $\text{kg}/\text{cm}^2$ であり、0.1、1モルの場合の強度は、化学成分を含まない水を練り混ぜ水としたセメントペーストの強度(表2-4)よりも大きい。したがって、1モル濃度までの $\text{HNO}_3$ は、固化体の強度にむしろ好ましい影響を及ぼすといってもよい。しかし、固化体の品質の変動が大きくなることに注意せねばならない。こうした影響の化学的根拠は明確ではないが、セメント中の $\text{Ca}$ 塩との反応によって生じる溶解度の低い $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ の働きによるものであろう。一方、0~1モルまでの酸濃度の変化に伴う強度の変動よりも、40~60%の範囲での固化液・セメント比の変化による強度変動の方が大きい。モル



表 2-6 圧縮強度に対する酸、アルカリの影響

酸・アルカリ	濃度 (M)	配 合 Ws/C (%)	圧 縮 強 度 (kg/cm <sup>2</sup> )				供試体長 (cm)
			①	②	③	平 均	
HNO <sub>3</sub>	1	40	553	462	167※	394	9.9
		50	396	350	319	355	9.7
		60	318	148	80※	182	9.6
	0.1	40	591	507	201※	433	9.8
		50	357	323	268	316	9.5
		60	228	221	217	222	9.5
	0.01	40	515※	391	364	423	9.6
		50	388	380	288	352	9.4
		60	246	175	173	198	9.0
NaOH	1	40	373	320	258	317	10.0
		50	242	238	229	236	10.0
		60	152	141	124	139	10.2
	0.1	40	502	482	453	479	9.7
		50	266	248	248	254	9.4
		60	227	189	187	201	8.6
	0.01	40	463	415	391	423	9.9
		50	315	290	274	293	9.5
		60	269	216	190	225	8.8

※は他の2つの測定値との差が異常に大きいもの。

タルやコンクリートの強度に関する水・セメント比説によれば、強度の対数は水・セメント比の一次函数として変化するが、固化液・セメント比による強度の変化もほぼ同様な傾向を示している。

つぎにNaOH溶液を練り混ぜ水としたセメントペーストについては、3つの測定強度の間の変動が少なく、NaOH濃度の増加に伴う強度の減少が明らかである。化学的作用の1つとしては、セメント中のアルミナ成分に作用し、可溶性のアルミン酸ソーダを生成する反応があげられる。強度がNaOHの濃度に支配されるよりも、配合に支配される度合がより大きいことはHNO<sub>3</sub>の場合と同様である。さらに、Ws/Cが50%以上の場合にはセメントペーストの流動性が大きく、打込み後直

ちに breeding を起こすという傾向も  $\text{HNO}_3$  の場合と同様である。

いくつかの他の酸やアルカリの影響についても、既述の結果をもとにおよそのことが推定できる。 $\text{H}_2\text{SO}_4$  や  $\text{HCl}$  はセメント成分と反応し、主として  $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{CaCl}_2$  を生成するが、1モル濃度の  $\text{HNO}_3$  や  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{CaCl}_2$  が圧縮強度を阻害しないことから考えて、1モル濃度のこれらの酸の影響も同様であろう。KOH については、Na と K との化学的類似性から悪影響が予想されるが、同じアルカリでも  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  は workability 増進剤としてセメントとともに用いる場合もあり、セメントペースト中では水和物結晶構成成分であるから、NaOH や KOH と比較すれば影響が少ないと推定される。

### 2-3 無機、有機イオン交換体の固化

#### 2-3-1 緒言

放射性廃水処理の方法のうちでも、イオン交換処理は重要な単位操作であり、多くの無機や有機のイオン交換体が使用されている。天然の無機イオン交換体以外は再生使用するものが多いが、性能が劣化した場合には放射性核種を交換吸着した状態で固体廃棄物として最終的な処理処分に付することになる。また、放射性廃液の凝集沈殿処理において、放射性核種の交換吸着剤および凝集助剤として粘土鉱物を用いることは有効な手段であるが、効率を上げようとすれば、多量の粘土鉱物を含むスラッジが生成され、その処分が問題となる。さらにまた、放射性廃棄物を固化処理する場合に、固化体中放射性核種の溶出を防止し、処分時の安全性を高めるという目的で、イオン交換吸着性能の高い粘土鉱物を混合固化することも一つの有効な方法となる可能性がある。

上述したそれぞれの場合に、最終処理としてセメントによって固化を行なうとすれば、固化作業時の workability や固化体の物理的強度も問題となり、両者を良好ならしめ、かつ固化の目的に合致するような配合設計に関する知識が必要となる。ここでは、廃水処理に用いられる代表的なイオン交換体を取りあげ、これらをセメントによって固化する場合の workability や固化体の強度について若干の検討を加えた。

#### 2-3-2 イオン交換体および実験方法

有機イオン交換体として、強酸性カチオン交換樹脂の一種である Amberlite IR-120、強塩基性アニオン交換樹脂の一種である Amberlite IRA-400 を、また無機イオン交換体として glauconite (カリフォルニア産)、vermiculite (福島県産)、ventonite (化学用) などの粘土鉱物を取りあげた。これらの物理形状やイオン交換容量を表 2-7 に示す。イオン交換

表 2-7 固化試料としたイオン交換体

イオン交換体	材 質	粒 径 (mesh)	径 ( $\mu$ m)	交換容量 (meq/g)	比重	充填 密度 (g/cm <sup>3</sup> )
Amberlite IR-120	ポリスチロール	16~50	1.19~0.307	4.2	1.38	0.79
Amberlite IRA-400	"	20~50	0.84~0.307	3.0	1.15	0.67
Glaucanite	鉱 物	16~30	1.19~0.59	0.22	2.48	1.39
Vermiculite	"	16~30	1.19~0.59	1.23	2.36	0.81
Ventonite	"	>170	<0.08	0.47		

樹脂の交換容量と真比重は文献値<sup>18)</sup>によるものであるが、粘土鉱物の交換容量と比重は実測値である。イオン交換体は自然乾燥状態のものを用い、セメント：イオン交換体：水の重量の比を変えて練り混ぜたセメントペーストと交換体との混合体（以下混合体と略称）の workability を観察し、比較的品质の良好なものを型枠中で硬化させて圧縮強度を測定した。この間の一連の操作は前節 2-2-2 で述べた通りである。

### 2-3-3 Workability からみた最適配合

放射性核種の溶出を防止する目的で粘土鉱物を添加する場合は別として、固体廃棄物としてのイオン交換体を固化する場合には、固化による増容を避けるために、交換体量が多く、練り混ぜ水およびセメントが少なくても workability が良好であるような配合をとりたいわけであり、しかも同時に安定性の高い固化体を得たいわけである。モルタルの強度試験では、セメント：標準砂：水 = 1：2：0.65 の配合を標準としているが、主として水・セメント比がモルタルペーストの workability と強度とを支配することも考慮し、ここではいくつかの交換体・セメント比に対して水・セメント比を変えることによって混合体の workability を検討した。

#### 1) イオン交換樹脂

Amberlite IR-120 と Amberlite IRA-400 とでは、練り混ぜ時の workability には差が観察されなかった。樹脂(R)・セメント(C)比に対して、水(W)・セメント(C)比を変えた混合体の workability についてはつぎのような結果をえた。

$R/C=2$  の場合；  $W/C$  が 100% でも軟かさが不足であるが、130% ではセメントペーストから樹脂が分離する。120% では軟かさ、分離の問題は解消されるが plasticity に乏しく、これ以上の交換体・セメント比をとることは困難である。

$R/C = 1$  の場合； 軟かさと分離性から判断すれば  $W/C$  は 75～85% が良好であるが、plasticity は少ない。

$R/C = 0.5$  の場合；  $W/C$  40～60% の範囲で良好な workability が得られる。

自然乾燥状態のイオン交換樹脂は吸水膨潤性を持つため、交換体・セメント比の増加に応じて水・セメント比を増さねばならないが、表面乾燥飽和状態にある樹脂や表面付着水をもつ樹脂であれば、水・セメント比は通常のもルタルペーストにおける水・セメント比の範囲まで低下させうると思われる。しかし、比重をもとに概算すると、単位重量の樹脂の体積は砂の場合の約 2 倍であり、また樹脂の表面部分は平滑でセメントペーストの付着性が少ないため、セメントと樹脂との重量比はもルタルの場合のセメント、砂の比の 2 倍以上にとらなければ良好な workability が得られない。

## 2) Glauconite

Glauconite は、海緑砂といわれるように結晶硬度の高い砂状の粘土鉱物であり、物理的形狀は普通の砂とほとんど同じである。自然乾燥状態のものを使用したため、幾分吸水を生じたが、通常のもルタルの場合の配合と同一配合をとることが可能であり、セメント (C) : glauconite (G) : 水 (W) = 1 : 2.5 : 0.5～0.65、1 : 2 : 0.5～0.6、1 : 1 : 0.4～0.5 などの配合で workable であった。ただし、glauconite・セメント比が 25% 以上では、plasticity が急激に減少する。

## 3) Vermiculite

Vermiculite (V)・セメント (C) 比に対して  $W/C$  を変えた混合体の workability はつぎの通りである。

$V/C \geq 2$  の場合；  $W/C = 150\%$  以上でも plasticity が得られないかあるいは分離が生じ、unworkable である。

$V/C = 1.5$  の場合；  $W/C = 100 \sim 130\%$  で適度の軟かさが得られるが、vermiculite に対するセメントペーストの付着性が少なく打込み時の breeding も大である。

$V/C = 1$  の場合；  $W/C = 80 \sim 100\%$  で軟かさ、打込み易さは適度になるが、breeding は生じる。

$V/C \leq 0.75$  の場合；  $W/C = 80\%$  以下で良好な workability が得られる。

自然乾燥状態では、vermiculite の単位重量当りの吸水量はイオン交換樹脂の吸水量よりも多く、したがって水・セメント比もより大きくとらなければならないが、多重層構造をもつこの粘土鉱物の形状は比較的複雑であり、練り混ぜ時のセメントペーストの付着性はイオン交換樹脂に比べ

れば大きく、分離が軽度である。

#### 4) Ventonite

Ventoniteはセメントと同様に粉体であり、保水性も良好で、ventonite (B)・セメント(C)比が大きい場合でも、 $W/C$ を調整することによって適度のworkabilityが得られる。しかし、吸水、膨潤性が大きく、 $B/C=2$ 以上では400%以上の $W/C$ を必要とするために、混合体単位体積当りのセメント量がきわめて小さくなり、凝結硬化が困難となる。また ventonite 添加量が多くなると、混合体の粘性が増大するために、練り混ぜ時に気泡が混入し、これが残留する可能性も大きくなる。いずれにしても見掛けのworkabilityには問題はなく、硬化後の安定性によって配合の良否が決められる。

#### 2-3-4 圧縮強度について

表2-8に、イオン交換体をセメントによって固化したものの圧縮強度を示す。

表2-8 イオン交換体を含む固化体の圧縮強度

	配 合 比		圧 縮 強 度 (kg/cm <sup>2</sup> )				交 換 体
			①	②	③	平 均	含有率(%)
Amberlite IR-120	C:R:W	1:0.5:0.45	103	73		88	25.6
		1:1:0.80	36	27		32	35.7
		1:2:1.20	脱型時に一部破壊				47.9
Amberlite IRA-400		1:0.5:0.45	68	60		64	25.6
		1:1:0.80	16	—		16	35.7
		1:2:1.20	脱型時に半壊				47.9
Glaucanite	C:G:W	1:0.5:0.4	427	405		416	26.3
		1:1:0.4	398	372		388	41.7
		1:2:0.5	210	183		197	57.1
Vermiculite	C:V:W	1:0.4:0.4	243	239		241	22.2
		1:0.5:0.5	238	202	157	199	25.0
		1:1:0.5%	142	140	138	140	40.0
		1:1.5:1	62	60	—	61	42.9
		1:2:1.5	44	42	37	41	44.4
Ventonite	C:B:W	1:0.5:1	180	152	121	151	20.0
		1:1:2	106	99	86	97	25.0
		1:1:4%	25	18	17	20	16.7
		1:1:4	60	50	49	53	28.6

※ unworkable な配合

#### 1) イオン交換樹脂の場合

Amberlite IR-120、IRA-400 のいずれにおいても、樹脂・セメント比( $R/C$ )を200%とする場合の固化体の物理的安定性はきわめて悪く、型枠取りはずしとともに破壊が生じた。 $R/C$ が100、50%の場合の強度も小さく、32~16、88~64  $\text{kg/cm}^2$ の値が得られるにすぎない。この原因としては、すでに述べたようにセメント水和物と樹脂球との結合性が低く、またセメントペーストの凝結、硬化の初期に、膨潤による樹脂の体積増加が生じ、ペースト中水分の乾燥脱水とともに体積減少が生じるなどのことがあげられる。

イオン交換樹脂の膨潤は、乾燥樹脂の場合には水の吸収によって生じ、その程度はさらに樹脂の交換基や交換基を占めるイオンの種類、cross-linking の程度などによって異なる。しかしいずれにしても電解質溶液に接する場合には急速に生じるものであり、セメントペーストとともに練り混ぜ中に体積変動は終るものと予測されたが、実際には $R/C$ が200%の場合に固化体の膨脹が顕著であり、また $R/C$ が100%のものにも膨脹によるひび割れの生じたものもあった。Amberlite IR-120を含む固化体の膨脹は、IRA-400の場合に比べて軽度であったが、これはアニオン、カチオン交換基および交換基を占めるイオンの違いによるものであろう。また固化体表面の樹脂球は固化体から容易に脱離したが、これは樹脂球のshrinkingによってセメント水和物との結合力が失われたためと思われる。

以上の結果および考察にもとづけば、イオン交換樹脂をセメントによって固化する場合には、膨潤状態のものを固化し、さらにセメントペースト中のCaやOHとの交換によって生じる樹脂のswellingやshrinkingが完了するための十分な練り混ぜ時間を取り、打込み後は乾燥によるshrinkingを防止するように配慮するとともに、セメントの富な配合をとることによって樹脂球をセメント水和物との結合力の不足を補うことが必要である。

#### 2) Glaucanite の場合

Glaucanite・セメント比( $G/C$ )が50%、100%では、それぞれ416、388  $\text{kg/cm}^2$ の圧縮強度が得られているが、200%では197  $\text{kg/cm}^2$ に低下している。同一配合の普通のモルタル強度に比べて強度が小さいが、この原因としては、glaucaniteの結晶強度が砂に比べて幾分小さいこと、イオン交換樹脂に比べれば軽度ではあるがswellingを生じることなどがあげられる。モルタルやコンクリートにおいても、セメント中のアルカリ成分が骨材中の造岩鉱物と反応し、膨脹して強度を低下させる場合があり、アルカリ骨材反応といわれているが、イオン交換性能をもつグローコナイトの場合は、こうした反応がより生じ易い。しかし、固化したイオン交換体のうちでは、最も安定した強度が得られている。

### 3) Vermiculiteの場合

Vermiculite・セメント比(V/C)が50、100、200%のとき、圧縮強度はそれぞれ199、140、 $41 \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$ 、すなわちglauconite 固化体の約 $\frac{1}{2}$ 、イオン交換樹脂の場合の2～3倍の強度が得られる。こうした結果の原因としては、vermiculite の多重層構造は層に平行な剪断力に対して不安定で、鉱物全体としての強度がglauconite、樹脂に比べて劣るのに対し、セメントペーストとの結合性は樹脂よりもはるかに大きい、また吸水性が大であり workabilityを得るためには比較的大きな水・セメント比(～150%)をとらざるをえない、などのことが関連しているものと考えられる。

### 4) Ventoniteの場合

モルタルやコンクリートなどでは、練り混ぜ、打込み作業時の軟度や保水性、また長期にわたる耐久性を向上させる目的で、セメント量の数%の ventonite を添加する場合がある。ventonite は、人工ボツランや他のある種の粘土鉱物と同様に良質なシリカ質混和材であって、これに含まれる可溶性珪酸はコンクリート中で遊離生成する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と化合して珪酸石灰を生成し、固化体の品質を向上させる。しかし、本実験におけるように ventonite・セメント比が50～200%にも大きくなると、吸水、膨潤性の強い ventonite の存在のもとに良好な workabilityを得るためには、水・セメント比も100～400%にまで高める必要があり、このために硬化が阻害されるとともに固化体は多孔性となり、強度は $150 \sim 53 \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$ にまで低下する。特に水・セメント比の大きいものは、湿度100%のもとでは硬化が進行せず、自然乾燥によって硬化したが、同時に脱水収縮し、ひび割れを生じた。したがって、高い強度を得ようとすれば workability を犠牲にしてもまず水・セメント比を小さくする必要があろう。

本実験においては、一つのイオン交換体・セメント比の配合に対し、良好な workability が得られるという条件のもとで水・セメント比を決定している。しかし、通常のもルタルやコンクリート工法における練り混ぜや打込みの操作によらず、練り混ぜを機械的に強力に行ない、強固な型枠中で突固めをじゅうぶんに行なうとすれば、水・セメント比を小さくすることによって強度をさらに高めうる可能性がある。湿潤状態の粘土鉱物にセメントを数%ないし数10%添加、混合し、じゅうぶん突固めたものは粘土鉱物とセメントとの反応によってセメントペーストに比肩する強度を示すといわれ<sup>19)</sup> soil-cement 工法の原理となっているが、粉末状の vermiculite, ventoniteなどを固体廃棄物としてセメントによって固化する場合には、こうした原理および固化操作の適用も可能であると考えられる。

## 2-4 Purex法による核燃料再処理模擬廃液の固化<sup>20) 21) 22)</sup>

### 2-4-1 緒 言

多くの原子力施設で生成される放射性廃液の性状は、その出所や処理の程度によって様々に異なるが、希釈によって環境へ放出されるもの以外は、高度に濃縮されるのが普通であり、したがって最終的な処理・処分の対象となる廃液は、化学的には多種の塩を含み、きわめて塩類濃度の高いものとなる。こうした廃液をセメントによって固化する場合には、廃液中のそれぞれの成分がそれぞれ異なった程度でセメント成分の水和、硬化に影響するとともに、総合的な影響度によって固化の可否が決まることになる。ここでは、高塩類濃度をもつ廃液の代表的なものとして核燃料再処理廃液を取りあげ、セメントによる固化の可能性と固化体の物理的安定性について実験的に検討する。

### 2-4-2 模擬廃液および実験方法

#### 1) 模擬廃液

高塩類濃度廃液の代表的なものとして再処理廃液を取りあげるが、その組成も再処理の方法や工程のどの段階で排出されたものかによって大巾に異なる。湿式処理法のうちでも、最も代表的なPurex法の場合、TBPによるU、Pu抽出サイクル後最終的に排出される高レベル廃液の一例として、表2-9に示すような組成<sup>23)</sup>が報告されている。この廃液は硝酸イオン含有量が大きく、

表 2 - 9 Purex 廃液の組成<sup>23)</sup>

成 分	濃 度 (M)		
	原 廃 水	蒸 発 後	中 和 後
Al <sup>3+</sup>	0.004	0.1	0.08
Zr <sup>4+</sup>	0.0002	0.005	0.004
Fe <sup>3+</sup>	0.01	0.3	0.2
Cr <sup>3+</sup>	0.0004	0.01	0.008
Na <sup>1+</sup>	0.02	0.5	5.1
H <sup>+</sup>	2.36	5.6	—
OH <sup>-</sup>	—	—	0.1
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.40	5.8	5.7
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.025	0.75	0.56
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0.0004	0.01	0.008
SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.0007	0.2	0.015
U, Pu (全体に対する百分率)	< 0.1	< 0.1	< 0.1
F.P. (全体に対する百分率)	> 99.9	> 99.9	> 99.9
体 積 (gal/ton U)	1225	41	55



また廃液生成量が少ないことなどが、他の処理法による廃液に比べて特徴的である。

本実験では蒸発濃縮後の廃液を想定して、まず表 2-10 中に示すようなモル比率の強酸性廃液を調製し、これを二つに分けそれぞれに NaOH あるいは  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を直接添加する方法によって中和した。発熱ははげしいが適度の攪拌および冷却を行なうならば、結晶状中和剤の添加による中和も可能である。中和したのち所定の量となるまで水を加え、表 2-9 に示すような濃度としたが、NaOH 中和廃液では  $\text{NaNO}_3$  (6.73N) が、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  中和廃液では  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (6.23N) が主要な成分であり、他に Fe, Al, Cr の水酸化物や、磷酸、硫酸の Na 塩および Ca 塩が含まれる。中和廃液の比重、蒸発残渣から求めた塩類濃度(重量%)および含水率を表 2-11 に示すが、含水率 55~57% という値からも明らかなように、中和廃液は液というよりも濃縮泥というべき性状を呈している。いずれも粘性が大きい、溶解度の低い Ca 塩を含む Ca 中和廃液の方が比較的

表 2-10 模擬廃液の組成

強酸性廃液		NaOH 中和廃液		$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中和廃液	
成分	モル比率	成分	濃度(M)	成分	濃度(M)
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	0.1	$\text{Al}^{3+}$	0.1	$\text{Al}^{3+}$	0.1
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	0.3	$\text{Fe}^{3+}$	0.3	$\text{Fe}^{3+}$	0.3
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	0.01	$\text{Cr}^{3+}$	0.01	$\text{Cr}^{3+}$	0.01
$\text{NaNO}_3$	0.5	$\text{Na}^+$	7.03	$\text{Na}^+$	0.5
$\text{H}_3\text{PO}_4$	0.01	$\text{PO}_4^{3-}$	0.01	$\text{PO}_4^{3-}$	0.01
$\text{H}_2\text{SO}_4$	0.75	$\text{SO}_4^{2-}$	0.75	$\text{SO}_4^{2-}$	0.75
$\text{HNO}_3$	5.0	$\text{NO}_3^-$	6.73	$\text{NO}_3^-$	6.73
				$\text{Ca}^{2+}$	3.26

表 2-11 中和廃液の性状

中和剤	比重	含塩率 (重量%)	含水率 (重量%)
NaOH	1.406	44.3 (51.2)	55.6
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	1.434	43.1 (48.8)	56.9

かっこの内値は比重および廃液組成をもとに算出

大である。なお、含塩率は120℃加熱乾燥による減量をもとに求めたものであるが、比重および廃液組成をもとに算出してかっこ内に示した値とは幾分差が生じている。

## 2) 固化および強度試験

中和廃液は、塩類濃度の低い場合をも想定して幾段かに希釈し、廃液・セメント比( $\frac{W_s}{C}$ 、重量比)を変えて固化した。養生、強度試験方法はすでに述べた方法と同じである。

### 2-4-3 固化条件に関する基本的検討

中和廃液中には、単独で存在する場合にはセメントペーストの凝結に影響し、workabilityを阻害する化学成分や、硬化後の強度に影響を与える化学成分が多量に含まれている。したがってまず、このように塩類濃度が高い廃液を固化する場合のworkabilityや強度の有無、希釈によって塩類濃度を低下させた場合のworkabilityや強度の変化を調べるために、それぞれの中和廃液について表2-11に示すような希釈度、廃液・セメント比をとり、7日強度試験を行なった。

廃液を固化する目的からすると、廃液・セメント比をできる限り大きくとりたいわけであるが、その上限はbreedingを起こさないという条件によって制限され、他方、下限はセメントペーストの練り混ぜやすさによって制限される。表2-12に示す結果によると、廃液・セメント比の上限は、希釈度を高める、すなわち練り混ぜ水の塩類濃度が小さくなるとともに低下しているが、特に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中和廃液の場合にその傾向が著しい。希釈度が10倍、廃液・セメント比が100%の場合は、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のどちらの中和廃液もbreedingを生じ、固化不能である。他方、塩類濃度が大きい場合には、比較的高い廃液・セメント比のもとで良好なworkabilityが得られる。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中和廃液の場合には、セメントペーストの凝結が促進されるが、workableな配合を選ぶことは可能である。

強度に関しては、配合比によっては、7日強度でも相当大きい圧縮強度が得られている。いま、廃液・セメント比と強度の対数との関係を図2-1に示すと、両者の間には一次的な関係が認められる。Abramsその他はモルタルやコンクリートの強度 $F$ と水・セメント比 $x$ との間に $F = AB^{-x}$ という関係が成り立つことを認めており、強度に関する水・セメント比説として知られている<sup>1b)</sup>が、高濃度の塩類を含む固化体においても同様な関係が成り立つわけである。強度は廃液・セメント比を小さくすると増大するが、同じ廃液・セメント比では、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ により中和した廃液の固化体<sup>1b)</sup>の強度が高く、また必要強度を定めても $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中和廃液の方がより大きい廃液・セメント比をとりうる事がわかる。

希釈度の強度におよぼす影響については、いずれの中和廃液でも希釈度を高める、すなわち塩類

表 2-12 固化体の圧縮強度-(1)

固 化 液	希釈度 (倍)	塩類濃度 (%)	Waste/C (%)	7日強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	供試体長 (cm)	Water/C (%)	備 考
NaOH 中和廃液	1	44.4	40	347	10.0	22.2	
	1	44.4	60	294	10.0	33.4	
	1	44.4	80	123	10.1	44.5	
	1	44.4	100	77	9.8	55.6	
	5	11.5	40	204	10.0	35.9	
	5	11.5	60	65	9.7	53.1	
	5	11.5	80	20	9.3	70.8	breeding
	5	11.5	100	35	7.6	88.5	breeding
	10	6.0	40	192	9.7	37.6	
	10	6.0	60	60	9.5	56.4	breeding
	10	6.0	80	29	8.2	75.2	breeding
Ca(OH) <sub>2</sub> 中和廃液	1	43.1	100	344	10.0	56.9	
	1	43.1	120	237	10.0	68.3	
	1	43.1	140	114	10.0	79.6	
	5	11.4	40	473	9.8	35.4	
	5	11.4	60	213	9.9	53.2	
	5	11.4	80	79	9.1	70.9	breeding
	5	11.4	100	54	7.5	88.6	breeding
	10	5.9	40	342	10.0	37.6	
	10	5.9	60	134	9.8	56.4	
	10	5.9	80	79	8.4	75.3	breeding
水 道 水				449	10.0	30	
				419	9.7	35	
				321	9.8	40	
				280	9.7	50	
				152	8.6	60	

濃度を小さくすると、同一廃液・セメント比における強度は低下する。しかし、希釈度 5、10 倍間の強度差は比較的小さい。水・セメント比説によれば、水・セメント比の小さい配合の場合により大きい強度が得られる。希釈度の異なる廃液を固化する場合、同一の廃液・セメント比のものである、希釈度の低いもののほど廃液中塩類を除いた実質的な水・セメント比が小さく、こうした事実が強度をより大きくする一因とも考えられる。

図 2-2 に、廃液中の塩類を除いた実質的な水・セメント比と強度との関係を示す。黒点は水のみを練りませ水とした固化体の強度を表わす。Ca(OH)<sub>2</sub> 中和廃液の場合、同一水・セメント比の

もとでは固化体中に塩類を多量に含むものほど大きい強度が得られることが明らかであり、同一水・セメント比のもとで含塩量が少なくなると、塩類を含まない固化体の強度との差も小さくなる。一方、NaOH中和廃液の場合は、塩類を含むことによって、その量の多少にかかわらず強度は低下している。

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ によって中和した廃液には、硝酸、硫酸、磷酸などのCa塩が含まれるが、これらのうち特に $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ や $\text{CaSO}_4$ が、セメントペーストの凝結促進、早期強度の増進の役割を果たしているものと思われ、NaOH中和廃液の場合には、特に $\text{NaNO}_3$ の影響によって強度が低下するものとみられる。

#### 2-4-4 圧縮強度に影響する各種因子の検討

以上の実験結果と考察とに基づき、さらに希釈度の巾を狭めて1~3倍にとり、練り混ぜ時にbreedingを起こさず、またworkabilityがそこなわれないという条件を加えて、各中和廃液に対する廃液・セメント比の上下限を決定し、強度の経日変化をも検討するため、材令7、14、28日強度について圧縮強度試験を行なった。その結果を表2-13に示す。

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中和廃液の場合は、希釈度1~3倍(塩類濃度43.1~18.0%)の範囲で廃液・セメント比を120%にまでとることが可能であるが、NaOH中和廃液の場合は廃液・セメント比が60~70%であっても、希釈度を2~3倍(塩類濃度25.9~18.3%)とすると多少のbreedingと体積減少とが生じている。

固化体中の原廃液量と固化体の体積とから計算した増容比は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中和廃液の場合、無希釈、120~80%の廃液・セメント比で1.49~1.64、NaOH中和廃液の場合は無希釈70%で約1.7程度である。増容比は希釈前の原廃液量を基準にしている関係上、希釈度が高まるにつれてほぼ比例的に増加するが、廃液・セメント比による変化の割合は小さい。

廃液・セメント比と14、28日強度との関係を図2-3に示すが、前述の結果と同様に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中和廃液の場合、必要強度に対して廃液・セメント比を大きくとることが可能であり、また無希釈の廃液については、材令28日、廃液・セメント比80%で $680\text{kg}/\text{cm}^2$ 、120%で $340\text{kg}/\text{cm}^2$ という比較的高い強度が得られている。NaOH中和廃液については、材令28日、廃液・セメント比50%で無希釈の場合に最大強度は $420\text{kg}/\text{cm}^2$ である。

希釈度を高めると大巾に強度が低下するが、NaOH中和廃液の場合とはとりうる廃液・セメント比が小さい、すなわち固化体中の塩類濃度が小さいために、希釈による強度の変動巾も小さくなっている。同一水・セメント比のもとで塩類の存在が強度におよぼす影響をみるため、廃液セメント比

表 2-13 固化体の圧縮強度-(2)

		Ca(OH) <sub>2</sub> 中 和 廃 水							NaOH 中 和 廃 水							
希 釈 度	塩類 濃度 (%)	(%)	(日)	(kg/cm <sup>2</sup> )	供試 体長 (cm)	重量 (g)	(%)	増容 率 (倍)	塩類 濃度 (%)	(%)	(日)	(kg/cm <sup>2</sup> )	供試 体長 (cm)	重量 (g)	(%)	増容 率 (倍)
1	43.1	80	7	496	10	386	45.5	1.64	44.4	50	7	246	10	419	27.8	1.86
		80	14	591	10					50	14	319	10			
		80	28	684	10					50	28	424	10			
		100	7	318	10	370	56.9	1.54		60	7	204	10	413	33.4	1.78
		100	14	451	10					60	14	223	10			
		100	28	461	10					60	28	261	10			
		120	7	196	10	348	68.2	1.49		70	7	159	10	403	38.9	1.68
		120	14	280	10					70	14	178	10			
		120	28	339	10					70	28	240	10			
2	25.4	80	7	218	10	355	59.6	3.02	25.9	50	7	250	10	393	37.0	3.60
		80	14	299	10					50	14	283	10			
		80	28	372	10					50	28	360	10			
		100	7	138	10	339	74.6	2.82		60	7	133	9.9	378	44.5	3.32
		100	14	171	10					60	14	223	10			
		100	28	254	10					60	28	309	9.9			
		120	7	103	10	325	89.4	2.68		70	7	120	10	362	51.9	3.16
		120	14	138	10					70	14	133	9.8			
		120	28	155	10					70	28	228	9.5			
3	18.0	80	7	152	9.9	342	65.4	4.42	18.3	50	7	205	10	384	40.9	5.20
		80	14	199	10					50	14	252	9.5			
		80	28	252	10					50	28	294	9.7			
		100	7	90	9.9	328	82.0	4.11		60	7	101	9.9	370	49.0	4.82
		100	14	125	10					60	14	117	9.9			
		100	28	144	10					60	28	241	9.7			
		120	7	54	10	316	98.4	3.89		70	7	57	9.8	355	57.2	4.55
		120	14	81	10					70	14	110	9.7			
		120	28	89	10					70	28	154	9.7			

を実水・セメント比に換算したものと28日強度との関係を図2-4に示す。図中×印は練り混ぜ水を水道水とした場合の強度(表2-5参照)であるが、これとCa(OH)<sub>2</sub>、NaOH中和廃液固化体の強度とを同一水・セメントにおいて比較すると、Ca(OH)<sub>2</sub>中和廃液の場合は、練り混ぜ水に塩類を含むことにより強度は増大し、またworkableな配合比も大きくなる。NaOH中和廃液の場合には塩を含むことによりworkableな配合は大きくとれるが、強度は低下する、などのこと

が明らかである。

つぎに材令と強度との関係を図2-5に示すが、多くの場合強度は対数時間に対して直線的に増加しており、コンクリートやモルタルの強度と材令との関係に一致することを示している。特に希釈度が低く、廃液・セメント比の小なるものほど増加の割合が大きい。また $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中和廃液の場合は、初期強度の大きいものほど強度増加の割合が大であるから配合条件による強度の優劣を判断する場合、長期強度によらずとも7日強度でじゅうぶん比較しうる。しかし $\text{NaOH}$ 中和廃液の場合は、配合比によって勾配に差があるため、長期強度が逆転することもありえよう。最終的な強度を推定することは困難であるが、材令28日以降も相当程度の強度の増大が予想される。

上記の実験結果について、廃液・セメント比、希釈度材令を要因として分散分析を行なった。その結果を表2-14に示す。

表 2 - 14 分散分析結果

中 和 剤	要 因	自由 度	範 囲	純 効 果	寄 与 率
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	A	2	7 ~ 28 日	54,346	7.36%
	B	2	80 ~ 120 %	188,519	25.57
	C	2	1 ~ 3 倍	415,859	56.39
	A × B	4	—	16,778	2.28
	A × C	4	—	7,663	1.04
	B × C	4	—	31,189	4.23
	E	8	—	23,125	3.13
	計	—	—	737,478	100
NaOH	A	2	7 ~ 28 日	59,140	28.75
	B	2	50 ~ 70 %	89,901	43.71
	C	2	1 ~ 3 倍	31,216	15.18
	A × B	4	—	3,186	1.55
	A × C	4	—	3,082	1.50
	B × C	4	—	3,927	1.91
	E	8	—	15,226	7.40
	計	—	—	205,678	100

A × B, A × C, B × C : 交互作用、

E : 誤差項

$\text{Ca}(\text{OH})_2$  中和廃液についてみると、圧縮強度に対して最も影響のある因子は、希釈度、ついで廃液・セメント比となっており、この両者で約 82% の寄与率を占めている。目立った特徴は、材令がそれほど大きい割合を占めていないことである。また廃液・セメント比を希釈度との交互作用が約 4% だけ現われている。この両者がいずれも固化体中の塩類濃度を支配する因子であることを考えれば、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  中和廃液の場合は、セメントペーストの含塩量、ことに Ca 塩量が強度に対して強い影響をおよぼしていると考えられる。

NaOH 中和液については、廃液・セメント比、ついで材令が主要な因子となっており、含塩量が強度におよぼす影響は比較的小さい。また各要因間の交互作用もほとんど無視しうる。

各要因についてその主効果を図 2-6、7 に示すが、上述のような傾向がみられるほか、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  中和廃液については、希釈度 1~2 倍間の強度変動がさほど大きく、Ca 塩量をさらに多量含有させてもなお強度が増加するものと推定される。

#### 2-4-5 要約と問題点

Purex 法による再処理廃液をとりあげ、これをセメントによって固化する場合の workability 増容比、圧縮強度などについて実験的に検討したが、こうした高塩類濃度の廃液をセメント固化することはじゅうぶん可能であり、また中和剤、廃液・セメント比を適切に選べば、比較的低い増容比でじゅうぶん大きい強度が得られることが判明した。前章においても述べたように、再処理廃棄物中のほとんどの核分裂生成物を含む高レベル廃液の処理・処分をいかに行なうかは未解決の重要な課題であり、最終処分との関連において適切な処理法を選ばねばならないが、いまかりに半永久的な保管廃棄が可能であるとすれば、こうした廃液をセメントによって固化貯蔵する場合には、液状で貯留するよりも安全性を高め、貯蔵のコストを低下させる可能性があるといえる。しかしながら、海洋投棄や他の最終処分を現時点あるいは未来の時点で考えるとすれば、物理的安定性のみならず、固化体の海水に対する耐久性、固化体中の放射性成分の固定性などの化学的安定性も要求されるわけであり、固化法、固化条件の選定にあたっては、こうした観点からも総合的に検討する必要のあることはいうまでもない。

また、本実験に用いた模擬廃液は実際廃液と同質でなく、この点で残された問題も多い。たとえば、現実には多量の核分裂生成物が含まれるが、固化体中におけるこれらの崩壊熱が強度に与える影響と放射線損傷、また、廃液中に混在する有機溶媒等の影響などが問題となろう。

なお、本実験では廃液固化による増容比をできるだけ低くおさえるため、骨材や混和剤の添加は行なっていない。骨材については、コンクリートの強度は一般に水・セメント比によって決定され

と考えられており、添加による強度の大巾な増加は期待できないものと思われる。混和剤についても、同様な理由から効果は期待できないが、ボゾランなどのシリカ系混和剤はセメントの水和によって生じる $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と化合し、安定な不溶性化合物を生成するために、固化体の耐久性、特に海水の侵食作用に対する抵抗性を増進せしめるうえに効果があると考えられる。

### 第3節 含水硬化樹脂による放射性廃棄物の固化

#### 3-1 緒言

最終処分を前提として放射性廃液を処理する方法の一つとして、廃液をゲルないしゼリー化させる方法が考えられる。通常、ゲル体の物理的な安定性はきわめて低いが、液状であるよりも処分にいたる間の取扱い時の安全性は高く、また弾性に富むため投棄容器に破壊が生じた場合でもゲル体が破砕され、表面積が増大するという可能性は少ない。したがって、化学的安定性、特に放射性核種を許されうる限度内に保持する能力があれば、処分後における安全性も確保しうるといえる。

ゲル生成法にはいろいろのものがあ、たとえば珪酸コロイドや寒天、ゼラチンなどのコロイド液が単なる凝結によってゲルを形成すること、ポリアクリルアミド、ゼラチンその他の分子コロイド液や高分子水溶液が、ホルムアルデヒドその他の化学物質と反応してゲルを形成すること、またある種のモノマーや低度重合体水溶液が重縮合反応によってゲルまたは固体を形成することなどが知られている。しかし、放射性廃液をゲル化する場合には、ゲルを形成する素材の凝結や化学反応に対する多種多量の溶存塩、不溶物の影響が問題であり、こうしたゲル化条件や生成ゲルの安全性、ゲル生成による増容などの点から判断すると、多成分組成の放射性廃液をゲル化させるに適した方法は多くはないようである。

放射性廃液を処分するためにゲル化するという試み自体はきわめて例が少ないが、White と Lahaie<sup>14)</sup> は、合成廃液に珪酸ナトリウム（水ガラス）を添加してゲル化を試みている。珪酸ナトリウムの濃度10%以上の水溶液は、アルミン酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、塩化カルシウム、珪沸化ナトリウム+酸性物質などが共存し、pHが9.5～11であると容易にゲル化する。一般に珪酸塩は水溶液中でアルカリ金属（Li, Na, K, Rb, Cs）やアルカリ土類金属（Mg, Ca, Sr, Ba）、希薄溶液で加水分解するその他の金属塩などと反応し、珪酸ゲルを分離生成するが、放射性廃液の場合には含まれる可溶性金属塩が珪酸塩と反応することになる。この方法では、廃液中成分との反応が基礎になることが利点でもあり、同時にゲル生成が廃液組成によってきわめて影響されるという点では欠点でもある。また珪酸ゲルは解膠剤で再び分散されるように、化学的安定



性が高いとは認め難い。

セメントも含珪酸塩物質であり、硬化の前段階ではゲル状を呈する。前節において、セメントと $Al(OH)_3$ スラッジ、 $Fe(OH)_3$ スラッジなどとの混合体は、配合によってはゲルを形成することを指摘したが、珪酸ソーダ使用の場合と同様に、ゲル化による増容が比較的大きく、化学的安定性が低い。

一方、モノマーや低度重合体水溶液から、水溶液重合によって生成される有機のゲルのうちには、生成反応の安定性、生成ゲルの化学的安定性の良好なものが見出されており、ある種のは土質安定や漏水防止に近年用いられつつあるが、このような、いわゆる含水硬化樹脂の利用も検討に値するものと考えられる。

### 3-2 含水硬化樹脂の特性<sup>24) 25)</sup>

樹脂やプラスチックなど一般の高分子材料は、無機の水硬化性物質のセメントなどに比べると著しく高価である。セメント1kgが約7円前後であるのに対し、約100～1,000円程度であるから、工業的に利用する場合は充填、配合物質による価格の低下が重要な問題である。反応硬化性樹脂のうちでも、常温で水溶液重合して含水状態で硬化する含水硬化樹脂の場合は、多量の水を配合物質とし、水で希釈した状態で使用できるため、希釈の度合に応じて価格を低下させることができるわけである。硬化生成物は、ゲルあるいはゼリー状であって、それ自身の物理的な強度はないが、土壌や砂層の間隙を満たすときは、それらの結合性を高め、透水性を低下させるため、現在のところもっぱら漏水防止や軟弱地盤の強化などのために用いられている。

#### 3-2-1 含水硬化樹脂の種類

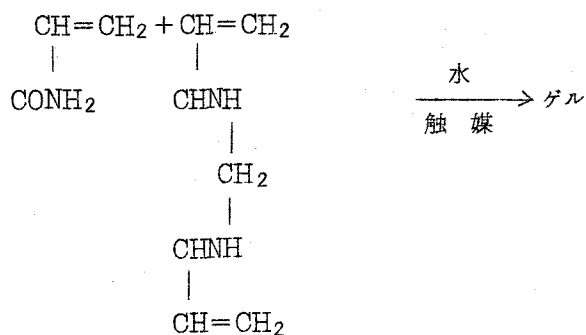
含水硬化樹脂の生成は、有機性モノマー、低度重合体水溶液の重合反応によるゲル化を利用するものであり、反応の型式から重合型と縮合型とに分類される。

重合型は水溶性ビニル系モノマーの常温水溶液重合を利用するもので、モノマーとしてはアクリルアミド、メタアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、アクリル酸塩などがある。特にアクリルアミド、アクリル酸塩が利用されているが、前者の場合は単独重合では良好な性状のゲルが得られず、メチレンビスアクリルアミド、アクリルアミド・グリオキサール縮合物、アクリルアミド・グルタルアルデヒド縮合物、アクリルアミド・α-ヒドロキシアジブアルデヒド縮合物、トリアクリルホルマール、その他の架橋剤を用い触媒作用によって共重合させる場合に、良好な性状のゲルが得られる。アクリル酸塩としてはアクリル酸カルシウム、アクリル酸亜鉛、その他があり、触媒として過酸化物を用いるとゲルを生成する。

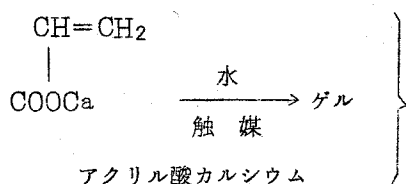
縮合型に関しては、尿素、メラミン、フェノールなどとホルムアルデヒドとの重縮合反応によるゲル化とその作用が従来より研究され、一部で実用化されている。それらは一般に濃厚溶液の常温硬化は可能であるが、希薄溶液から良好なゲルを生成させることは容易ではない。他方、水溶性低度重縮合物からなる各種のポリアミンが低濃度、常温でホルムアルデヒドと反応し、良好なゲルを生成する。ポリアミンとしては、ヘキサメチレンジアミンとアスパラギン酸との重縮合反応により与えられる陽性ポリアミド、ポリエチレンジイミンやポリヘキサメチレンジイミン、ポリアミノトリアゾール、ポリチオ尿素その他があげられる。

### 3-2-2 ゲルの生成と構造、性質

重合型のうち、アクリルアミド系はアクリルアミドの2重結合と架橋剤がもっている2個またはそれ以上の2重結合が重合反応して、網状構造の高度重合体を生成することによるもので、アクリル酸塩の場合はアクリル酸がもっている2重結合の重合、およびカルボキシル基が金属イオンを介して相互に作用することによってゲルを生成すると考えられている。

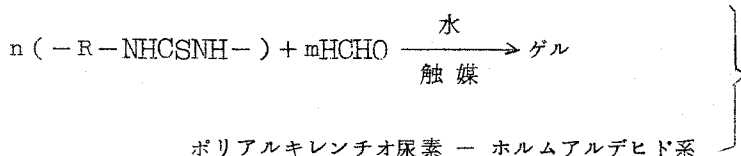
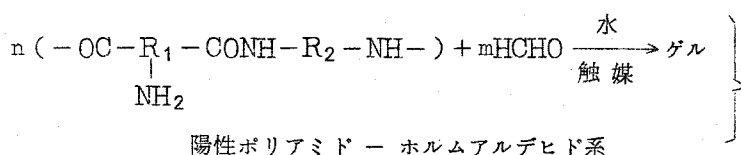


アクリルアミド — メチレンビスアクリルアミド系



アクリル酸カルシウム

縮合型の場合には、アミン基とホルムアルデヒドとの反応によるメチレン結合やメチロール・エーテル結合により網状構造をとるものと考えられている。



生成したゲルの構造は、一般に固液2相から成り、固相は重合粒子が糸状にたがいに繋がるとともに、さらにそれらは相互に作用し合って網目状に連続相を形成し、水は重合粒子間にあって連続相を形成するとともに、一部または全部が粒子と作用し合い、吸着・結合しているものと考えられている。

こうしたゲルはまた一般に酸、アルカリに強く、耐薬品性、耐腐敗性が大であり、シネリシス、すなわちゲル相からの水の分離に対する抵抗性も比較的大きい。ただしゲルの強度は、たとえば濃度10%のポリアミン-ホルムアルデヒド重縮合物で、0.5~1.5kg/cm<sup>2</sup>程度であり、一般のゲル体と同様に外部からの1、2軸的な力に対してはほとんど抵抗性をもたない。しかしまた、ほとんど非圧縮性の弾性体であるから1、2軸方向の1時的な力には変形によって対応することができ、また3軸圧、すなわち静水圧の場合は、それがきわめて高くてもゲル構造が破壊されることはないと考えられる。

### 3-3 アクリルアミドを主剤とするゲル生成法に対する共存化学成分の影響

#### 3-3-1 緒言

先にも述べたように、含水硬化樹脂は土壌安定や漏水防止への利用のために研究開発されており、比較的低コストで、容易にゲルを生成させる数種の方法が提案されている。これらの方法を放射性廃液のゲル化に適用する場合の問題は、コストの問題をさておくとすれば、まず第一に廃液中の化学成分のゲル生成に対する影響である。共存化学成分が溶存のものあるいは不溶物であるにせよ、モノマーや低度重合体、架橋剤、触媒などと化学的な相互作用をもつ場合には、正常なゲル化が化学的になんらかの影響を受け、相互作用をもたない場合にはゲルの固相内に物理的に包含された状態で存在して、ゲル生成に化学的には影響することがなく、なんらかの影響があるとすれば、物理的に影響を及ぼすことになる。第2の問題としては、生成ゲルの物理化学的安定性、特に放射性核

種をゲル内に安定に保持する能力の有無が重要である。第3の問題は支配的なものではないが、廃液をゲル化することによる増容を最小限にとどめたいということである。このためにはゲル生成に必要な添加薬剤が容量的に小量であること、特にそれらが水溶液状態で使用されるものではなくて、固体として使用されるものであることが望ましい。経済性の問題を別とすれば、放射性廃液をゲル化する試みの成否は、主として第1、第2の問題のいかんによるわけであり、そのためにはゲル生成のそれぞれの方法について、1、2の問題を詳細に検討する必要がある。しかし、こうした試みは他に例を見ないことでもあるので、ここではまず第1段階として、ゲル化による増容を低くおさえるという観点から一つのゲル生成法を選び、その方法について主としてゲル生成に対する共存化学成分の影響を検討した。ゲル中における放射性核種の固定性については、同一のゲル生成法による場合に関してさらに次章において検討する。

### 3-3-2 実験材料および実験方法

#### 1) ゲル生成方法

前小節で述べた含水硬化樹脂の製法のうち、我国において工業的に開発されているものに、アクリルアミド、アクリル酸塩、ポリアミンを主剤とする方法<sup>24)</sup>がある。このうちアクリル酸塩、ポリアミンを主剤とするものは、薬剤の大部分を水溶液状態で用いるため、ゲル化による増容を最低限度に止めるという観点から、実験には固体状で使用できるアクリルアミドを主剤とする方法を採用した。

N社の開発によるこの方法<sup>26)</sup>は、アクリルアミドとアクリルアミド・グリオキサール縮合物、他の架橋剤とを過硫酸アンモニウムを触媒として水溶液共重合させるものであるが、通常は反応を活性化、促進するためにディメチルアミノプロピオニトリルを、またゲル化時間を調節するために赤血塩を少量用いる。これらの性状を表2-15に示す。

表2-15 ゲル生成のための薬剤

薬 剤	状 態	比 重	作 用
アクリルアミド、架橋剤	白色粉末	0.56	共 重 合 剤
過硫酸アンモニウム	白色粉末	1.98	強酸化剤、反応開始剤
ディメチルアミノプロピオニトリル	淡褐色液体	0.87	反応促進剤
赤 血 塩	赤褐色粉末	1.89	反応抑制剤

実験操作はつぎの通りである。まずゲル化しようとする液 40 ml を取り、これにアクリルアミドと架橋剤（以下共重合剤とよぶ）を 50 ml に対して所定の濃度（3～10%）となるように、またディメチルアミノプロピオニトリル（以下促進剤という）を 50 ml に対して 0.4～2% の濃度となるよう添加し、じゅうぶんに攪拌して薬剤を溶解させたものを A 液とした。さらに B 液として、ゲル化しようとする液 10 ml に過硫酸アンモニウム（以下開始剤）を、50 ml に対して 0.5～1% の濃度となるように溶解させたものを調製した。A、B 両液の混合液は反応が正常に進行すればある時間後に急速にゲル化するが、ゲル化時間が極端に短い場合にはあらかじめ調製した 1% 濃度の赤血塩溶液（以下抑制剤という）を A 液に適量添加することによってゲル化時間を調節した。

## 2) 廃液中化学成分

ゲル生成反応に対する影響を調べるために用いた化学成分は、前節表 2-2 に示したものとほぼ同一、すなわち、 $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{NaNO}_3$ , 濃縮  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  スラッジなどであるが、これらの他に  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  などとりあげ、それぞれを最大 4 M 濃度の水溶液とし、上述の方法によってゲル化するとともに、ゲル化時間を測定し、生成ゲルの性状を観察した。なお  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  については、これらが酸性塩であるために、 $\text{NaOH}$  を添加して pH を変化させた場合、また蒸留水に  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaOH}$  を添加して pH を変化させた場合についても同様な検討を行なった。

## 3-3-3 実験結果と考察

### 1) ゲル生成のための薬剤配合条件の検討

良好な性状のゲルを生成させるためには、ある一定濃度以上の共重合剤、開始剤、促進剤が必要である。共重合剤濃度を 2.5、5、10%、開始剤濃度を 0.25、0.5、1% とし、促進剤濃度を 0～2.5% まで変えて水温 21℃ の水道水をゲル化すると、共重合剤濃度が 2.5% の場合、開始剤濃度が 0.25% の場合、促進剤濃度が 0.2% 以下の場合には、3 種の薬剤の配合をどのようにとってもゲルが生成されないか、あるいは良好な性状のゲルが得られない。良好な性状のゲルが得られる配合のもとでは、促進剤および開始剤濃度が高くなると、図 2-8 に示すようにゲル化時間が短縮されるが、生成ゲルの性状はほぼ同一である。共重合剤の濃度が高くなる場合にも幾分短縮されるが、開始剤、促進剤濃度に影響される割合よりも小さい。一方、共重合剤濃度の増加によってゲルの強度は大巾に向上する。以上の結果から、通常の水をゲル化させるための薬剤の最低濃度は、共重合剤、開始剤、促進剤についてそれぞれ約 5%、0.5%、0.4% 程度であると推定される。また

ゲルの強度を高めるためには、ゲル固相構成物質である共重合剤濃度を高める必要があるが、ゲル化時間を問題としない場合、ゲル生成反応の触媒である開始剤、促進剤の濃度は必ずしも大きくする必要はないといえる。

## 2) ゲル生成に対する共存化学成分の影響

代表的な可溶性の塩類、難溶性水酸化物を含む液や、実廃水処理によって生成されたスラッジをゲル化した場合の、ゲル生成状態、ゲル化時間を表 2-16 に示す。共重合剤の濃度が 3、4 % の

表 2-16 塩を含むゲルの性状とゲル化時間

温度：23.8～24.3℃

	濃度 (M)	PH	共重合剤濃度(%) (過硫酸アンモニウム, ジメチルアミノプロピオニトリル濃度%)				ゲル 色調
			3 (1, 1)	4 (1, 1)	5 (1, 1)	5 (0.5, 0.5)	
NaNO <sub>3</sub>	1	6.15	∞ 粘性流動体	～10秒 不安定塑性ゲル	～10秒 安定弾性ゲル	～30秒 安定弾性ゲル	微黄色
	4	6.23	～20秒 不安定塑性ゲル	～20秒 弾性ゲル	～10秒 安定弾性ゲル	～20秒 安定弾性ゲル	微黄色
NaCl	1	6.15	∞ 粘性流動体	～40秒 不安定塑性ゲル	～20秒 安定弾性ゲル	～30秒 安定弾性ゲル	微黄白色
NH <sub>4</sub> Cl	1	5.56	∞ 粘性流動体	1分 不安定弾性ゲル	～15秒 安定弾性ゲル	～30秒 安定弾性ゲル	微白色
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	6.30	∞ 粘性流動体	2分 不安定弾性ゲル	～20秒 安定弾性ゲル	～20秒 安定弾性ゲル	微白黄色
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	1	3.60	15分 不安定塑性ゲル	2分 弾性ゲル	～30秒 安定弾性ゲル	～50秒 安定弾性ゲル	黄白色
CaCl <sub>2</sub>	1	5.75	∞ 粘性流動体	1分 不安定塑性ゲル	～25秒 安定弾性ゲル	～30秒 安定弾性ゲル	白色
	2	5.66	～30秒 不安定塑性ゲル	～10秒 弾性ゲル	～10秒 安定弾性ゲル	～20秒 安定弾性ゲル	白色
Al(OH) <sub>3</sub> + NaNO <sub>3</sub>	0.5 1.5	7.55	∞ 粘性流動体	8分 極不安定塑性ゲル	～2分 弾性ゲル	～2分 弾性ゲル	白色
Fe(OH) <sub>3</sub> + NaNO <sub>3</sub>	0.5 1.5	6.77	∞ 粘性流動体	5分 不安定弾性ゲル	～45秒 安定弾性ゲル	～1分 安定弾性ゲル	赤褐色
Fe(OH) <sub>3</sub> スラッジ			∞ 粘性流動体	6分 不安定弾性ゲル	～30秒 安定弾性ゲル	～50秒 安定弾性ゲル	赤褐色
濃縮Fe(OH) <sub>3</sub> スラッジ			～20秒 局部的塑性ゲル	～5秒 不安定塊状塑性ゲル	～5秒 塊状に分離した 弾性ゲル	～5秒 塊状に分離した 弾性ゲル	黒褐色
水道水			∞ 粘性流動体	1分 不安定塑性ゲル	35秒 弾性ゲル	45秒 弾性ゲル	極微白色

注：状態の順位；安定弾性ゲル＞弾性ゲル＞不安定弾性ゲル＞不安定塑性ゲル＞極不安定塑性ゲル＞粘性流動体

ときには、開始剤、促進剤を幾分過大な濃度、すなわちともに1%としても、粘性をもった流動体となるか、振とうによって破壊されシネリシスを生じるような不安定なゲルを生成するものがほとんどである。しかし、4M濃度の $\text{NaNO}_3$ 、2Mの $\text{CaCl}_2$ 、1Mの $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 溶液は、共重合剤濃度4%の場合に幾分安定な弾性ゲルを生成する。また凝集沈殿処理によって生成され、凍結再融解法によって濃縮された $\text{Fe}(\text{OH})_3$ スラッジの場合は、A、B液の混合と同時に局部的にゲル化が始まるが、均質なゲルが生成されず、しかもシネリシスが大である。共重合剤濃度が5%の場合は、1.4Mの $\text{NaNO}_3$ 、1Mの $\text{NaCl}$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 、1、2Mの $\text{CaCl}_2$ 溶液、0.5Mの $\text{Fe}(\text{OH})_3$ と1.5Mの $\text{NaNO}_3$ との混合液、凝集沈殿処理によって生成された $\text{Fe}(\text{OH})_3$ スラッジなどのすべてが安定な弾性ゲルを生成する。ただし、0.5Mの $\text{Al}(\text{OH})_3$ と1.5Mの $\text{NaNO}_3$ との混合液は、上記の溶液のゲルに比べると幾分安定性と弾性が低い。4Mの $\text{NaNO}_3$ 溶液が安定なゲルを生成することから考えて、不溶物である $\text{Al}(\text{OH})_3$ の特性によるものであると思われる。また濃縮 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ のスラッジは、A、B液の混合攪拌中にゲル化するために塊状に分離する。

つぎに共重合剤濃度は5%とし、開始剤、促進剤濃度をともに0.5%に低下させた場合は、全体にゲル化時間は遅延されるが、開始剤、促進剤濃度が1%の場合と同様な性状のゲルが生成される。またいずれの場合においても、生成ゲルの性状は、水道水を同一条件下でゲル化したものに比べて幾分安定である。すなわち、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、濃縮 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ スラッジを除けば、共存する化学成分はゲルをより安定させる作用を持っているといえる。こうした作用の詳細な内容は不明であるが、化学成分の相異によってゲルの性状がほとんど異なること、また $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{CaCl}_2$ の場合は、共重合剤濃度が4%であっても塩濃度が高いとゲルが安定化することなどから考えて、ゲル固相との化学的な相互作用も否定はできないが、1モル以上の化学成分を含むことにより同一体積の水に比べて実質的な水量が幾分少なくなり、したがってまた実質的な水に対する共重合剤濃度が幾分高くなるという物理的な原因によるものとも考えられる。

ゲル化時間は濃縮 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ スラッジを除けば20～60秒であって、ゲル化操作に支障を来すことはないが、ゲル化を遅延させる必要のある場合には抑制剤を用いることができる。図2-9は4Nの $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{NaNO}_3$ 溶液のゲル化が抑制剤濃度の増加に伴って遅延される様子を示したものであるが、抑制剤濃度の高い場合にはゲルの性状が幾分そこなわれる。

濃縮 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ のスラッジは、上述のような薬剤配合のもとでは他の化学成分の場合に比べてゲル化が急速であり、均質なゲルが得られないが、抑制剤を用い、触媒量を減らすことによってゲル化が可能である。すなわち、共重合剤濃度が5%の場合、促進剤を用いずに開始剤濃度を1%、抑

抑制剤濃度を0.05～0.2%とすると、ゲル化時間は5～30秒となって、ほぼ均質な弾性ゲルが得られる。抑制剤濃度が0.2%以上では、ゲルの強度が低下するとともにシネリシスが大となる。水や他の塩溶液をゲル化する場合に上記のような抑制剤濃度を採用すると、安定なゲルが得られないが、濃縮 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ のスラッジの場合には反応促進の触媒作用が大きいか、あるいは赤血塩による抑制作用が阻害されているものと考えられる。

### 3) ゲル化に対する pH および $\text{Al}$ , $\text{Fe}$ イオンの影響

図2-10は、水道水および  $3\text{N-Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $3\text{N-Fe}(\text{NO}_3)_3$  溶液の pH を  $\text{HCl}$  および  $\text{NaOH}$  によって調整し、共重合剤濃度を5%、開始剤および促進剤濃度をともに0.5%としてゲル化させた場合の、ゲル化時間の変化を示したものである。水道水の場合は、pH 6以下ではゲル化が遅延されるが、生成ゲルの性状は pH 5～9の範囲で安定である。一方、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  が共存する場合には、 $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$  がイオンとして存在する pH の低い領域で、ゲル化時間が急激に大きくなるとともに、生成ゲルの安定性がきわめて悪くなる。安定なゲルが得られる pH 領域は7以上であって、pH 5では強度も低く、シネリシスが大きい。したがって、 $\text{Al}$  や  $\text{Fe}$  イオンを含む液をゲル化する場合には、pH 調整によってそれらを水酸化物に変化させておくことが必要である。

## 3-4 結 論

本節では、アクリルアミドを主剤とする含水硬化性樹脂生成法を放射性廃液のゲル化に適用することを試み、ゲル生成に対するいくつかの因子を検討した。 $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$  などはゲル生成を化学的に阻害することはなく、また  $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$  なども水酸化物として存在すれば阻害作用を示さず、通常5%以上の濃度の共重合剤と少量の触媒、反応抑制剤を使用することによって、塩溶液やスラッジを安定にゲル化することができた。他の多くの化学物質、特に金属イオンや酸化あるいは還元性物質の影響など、検討すべき問題も残されているが、含水硬化樹脂の製法を濃縮放射性廃液やスラッジ類のゲル化に適用することは、技術的には多くの場合に可能であると考えられる。

このようなゲル化の方法は、ゲル化操作がきわめて簡単であり、本実験にもとづく限り通常の廃液中化学成分に影響されず、安定にゲル化を行なえるという利点がある。ゲル化のコストは原材料、特に共重合剤の使用量によって決まるが、共重合剤濃度を5%とすれば、 $\ell$  当りのコストは現在のところ約34円となる。しかし、高分子化学工業の急速な発展によって、今後さらにコストが低減される可能性はある。

以上の結果、考察に基づけば、他種の含水硬化樹脂のみならず、常温硬化性樹脂全般についてい



えることであるが、それらの製法を放射性廃液のゲル化ないし固化に適用するということは興味ある問題であるばかりでなく、今後の検討に値するものと考えられる。しかし、こうした処理の可否が、技術的な制約によるよりもむしろ最終処分前後の安全性や処理処分の経済性などによって決められるものであることはいうまでもない。

## 第4節 高静水圧下における固化体の安定性

### 4-1 緒言

放射性廃棄物を容器に封入して海洋に投棄する場合には、高静水圧に対する投棄体の耐圧性の有無が投棄の安全性に関連して一つの問題となる。液状廃棄物を容器に密封したものの場合には、容器に十分な耐圧性が要求されることはいうまでもないが、内容物を固化して投棄する場合は、内部の放射性核種が外部へ即時に解放される危険性を減らすことを目的とする反面、容器に破壊が生じる可能性をより多く認めているわけであり、こうした観点からすれば内容物である固化体の耐圧性も問題となる。

高静水圧下における投棄体の安全性については、第1節でも述べたように、内容物が強度を持たない場合の投棄容器を対象とした研究が主であり、容器とともに内部固化物にも耐圧性を持たせる場合の投棄体設計に関する研究は少ない。そのうちでも、USAEC<sup>27)</sup>がカリフォルニア沿岸で投棄処分を行なった際には、種々の内容物をもつドラム缶やコンクリートブロックなどの多くの投棄体の安定性が水中カメラによって記録され、投棄体設計上有用な多くの知識も得られているが、容器あるいは内容物の強度特性と内容物の損傷の状態がまったく不明であるとともに、投棄の深度が小さい(1800m)という点では問題が残されている。一般に高静水圧下での物体の挙動、すなわち内部構造の微視的变化や巨視的な破壊、その間の形状や強度特性の変化などは、材料ないし構造力学上の大きな問題であり、未知の点が多い。ここでは、こうした問題に力学的に深くふれることは避け、主として第2節において強度特性の知られたセメント固化体を対象とし、深度5000mに相当する静水圧を加えて形状や内部構造の巨視的な変化、残存特性の変化などを調べ、これらの結果をもとに固化体の安定性を検討した。

### 4-2 実験方法

#### 1) 固化に用いた液および固体

固化液としてはNaCl, NaNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, CaCl<sub>2</sub> の1M溶液、

$\text{Fe}(\text{OH})_3$  と  $\text{NaNO}_3$  とをそれぞれ 0.5、1.5 M 濃度で含む液、濃縮  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  スラッジなどを、固化用固体廃棄物としては glauconite, vermiculite, Amberlite IRA-400 などのイオン交換体を取りあげた。これらの性状はそれぞれ表 2-2、2-7 に示したとおりである。

## 2) 固化体の作成

### イ) セメントによる固化体

耐圧試験供試体としては、容器に密封した固化体、被覆容器を用いない固化体の 2 種を作成した。

固化液やイオン交換体は、良好な workability が得られる配合条件の下で、普通ポルトランドセメントおよび後者については水を加えて練り混ぜ、内径 5 cm、高さ 10 cm の円筒形枠および内径 6.5 cm、高さ 10.1 cm の JIS 規格 7 号缶詰缶に打設した。円筒型枠に打設したものは 1 日後に脱型し、20℃ で材令 28 日まで空中養生した（これを非密封固化体と呼ぶ）。また、容器に打設したものは硬化があまり進行しない間に容器の上蓋を押しあて、押し出されるペーストおよび容器と上蓋との密着部に残るペーストを除去したのち、上蓋を密着させた状態で 20℃ で空中養生した。これらは 2 週間後に通常の缶詰密封方法によって密封し、以後材令 28 日まで引き続き 20℃ で養生した（これを密封固化体と呼ぶ）。なお、密封前に乾燥収縮が生じていた  $\text{Al}(\text{OH})_3$  と  $\text{NaNO}_3$  とを含む固化体は、5% 濃度の共重合剤を用いた含水硬化樹脂によって上部をキャッピングしたのち密封した。

これらの他、水道水を練り混ぜ水としたセメントペーストの密封固化体、セメントペースト中に卓球用樹脂球を埋め込み、中空部分を持たせた密封固化体なども同様な方法で作成した。

なお 7 号缶詰缶は、ドラム缶と同様にその直径、高さの比は 1:3 となっており、寸法はドラム缶 (55 gal 容器) の約  $\frac{12}{10}$  である。

### ロ) 含水硬化樹脂による固化体

前節において述べたアクリルアミドを主剤とするゲル生成法を適用し、濃縮  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  および Amberlite IRA-400 を 7 号缶詰缶内でゲル化あるいはゲル体内に固定した。前者の場合は共重合剤、開始剤濃度をそれぞれ 5%、0.5% とし、0.1% の抑制剤を用いてゲル化時間を約 20 秒とした。後者の場合は、共重合剤、開始剤、促進剤、抑制剤濃度をそれぞれ 5%、0.5%、0.02% とした水溶液適量を缶詰缶内に入れ、これにイオン交換樹脂を気泡が混入しないように注意深く加えた。この操作を繰り返し約 170 ml の薬剤溶液と 179 g のイオン交換樹脂を加えた結果、内容積 318  $\text{cm}^3$  の容器において樹脂の充填密度が最大となり、しかも充填層間隙が薬剤溶液で満たされた状態となった。ゲル化時間は約 6 分に調整したが、イオン交換樹脂の投入

操作は2分で完了でき、ゲル化までには樹脂の膨潤による体積変動も終わっている。

上記の容器はいずれも水中に静置して乾燥による収縮を防止し、2週間後に密封した。

### 3) 耐圧試験

#### イ) 水圧試験装置

最大 $500\text{ kg/cm}^2$ の静水を試料に加えることのできる水圧試験装置として、図2-11に示すような装置を設計製作した。水圧タンクの内部容積は直径 $20\text{ cm}$ 、高さ $25\text{ cm}$ であり、肉厚 $60\text{ mm}$ の鋼製円筒と上下の蓋とから成り、直径 $10\text{ mm}$ のOリングパッキングと $30\text{ mm}$ のボルト24本により組み立てられるが、使用の際には上蓋のみの開閉を行なう。上蓋には排気弁、加圧給水用逆止弁、圧力計、底蓋には2段式排水弁が取り付けられている。水圧ポンプは手動式であり、加圧給水用逆止弁に接続して用いる。

#### ロ) 耐圧試験操作

缶詰缶に密封した供試体は重量を測定した後に1供試体ずつ水圧タンクに入れ、上蓋の取り付け水圧ポンプの接続、タンク内残留空気の排出を終わってから水圧ポンプによって約 $30\text{ kg/cm}^2\cdot\text{min}$ の速度で加圧した。USAECが容量55ガロンドラム缶入りのコンクリート固化体を用いて行なった投棄実験結果<sup>27)</sup>によると、重量 $259\sim408\text{ kg}$ の投棄体の終速度は $104\sim186\text{ m/min}$ 、水圧上昇速度に換算すると約 $10\sim20\text{ kg/cm}^2\cdot\text{min}$ であり、本実験で採用した加圧速度はこれの約1.5～3倍に当る。加圧中は水圧ポンプストローク当りの圧上昇の異状や急激な圧の低下の有無を観察することによって容器に変形や破壊の生じる圧を推定した。試験水圧 $500\text{ kg/cm}^2$ に達したのちは5分間定圧に保ち、その後下部の2段式排水弁を操作して約 $250\text{ kg/cm}^2\cdot\text{min}$ の速度で圧を解除した。取り出した供試体はその外部の損傷状態を観察し、再度重量を測定して試験前後の重量差から内部侵入水量を求め、セメント固化体密封容器は上蓋を含めて容器上部を剝離し、また中央部分を切断して固化体表面および内部の損傷状態を観察した。

被覆容器を用いないセメント固化体の場合は全供試体を一度に水圧タンク内に入れ、上記と同様な方法で加圧および除去を行ない、外部の損傷状態を観察したのち自然乾燥し、1日後に残留一軸圧縮強度を測定した。加圧履歴を持たない場合の強度としては、2節において述べた強度試験結果を参考とすることができる。

### 4-3 実験結果および考察

供試体の組成や配合条件、侵入水量や外内部の損傷状態、残留強度など実験結果をまとめて表2-17に示す。

#### 4-3-1 容器に密封した含水硬化樹脂固化体の耐圧性

含水硬化樹脂によってゲル化あるいはゲル内に固定し容器に密封した濃縮 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ スラッジ、イオン交換樹脂の場合は、 $500\text{ kg/cm}^2$ の静水圧を加圧しても、水の侵入、容器形状の変化、内部構造の巨視的变化等はいずれも生じない。これらのゲル体は加圧によって容器とともに圧縮変形するが、弾性体であるためにゲル構造が破壊されることはなく、除圧と同時に原形に復しているものと推定される。ゲル体がほとんど水分で形成されていると考え、その圧縮率を水の圧縮率に等しいと仮定すると、 $500\text{ kg/cm}^2$ の静水圧の下では約2.5%の体積減少を生じることになる。良好な性状のゲルは、乾燥や膨潤によってこの程度の体積変化を繰り返しても安定であるが、圧縮による変化に対しても同様に安定であるといえる。なお、静水圧 $500\text{ kg/cm}^2$ における水の圧縮率は水压タンクの除圧に伴って排出された水量から算出したものである。

#### 4-3-2 容器に密封したセメント固化体の耐圧性

容器に密封したセメント固化体の場合は、 $500\text{ kg/cm}^2$ の静水圧加圧によって容器内への水の侵入、容器の外形変化、内部固化体の損傷など種々の異状を生じるものが多い。それぞれの固化体についての異状は表2-17に示したが、内部の固化体の巨視的な安定性を中心に結果を分類すると、

1) 内部構造、被覆容器ともに変化のないもの(No. 9、17)、2) 内部構造に変化はないが容器に小規模の異状が生じ(No. 5、6、7、8、10、15、16)、さらに水が侵入したもの(No. 1、2、3、4、13)、3) 内部構造の変化とともに容器にも損傷が生じ、水も侵入しているもの(No. 11、12、14、18、19)などとなる。しかし、2)の分類に属するものについては、容器の異状は小規模の凹みやしわ程度で、これらは主として固化体打込みの際に容器内面に残留した小気泡や、固化体と容器上蓋との密着が不完全であったために生じたもの、または水の侵入も上蓋による密封が不完全であったために生じたものであって、固化体自体の耐圧性という点からみれば、一部のものを除いて1)、2)の分類に属するものに本質的な差異はない。こうした観点から結果をさらに2群に分類して述べると次のようになる。

##### 1) 内部構造に巨視的变化の生じなかったもの

1M濃度の $\text{NaCl}$ 、 $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ などを固化液とし、固化液・セメント比( $\text{Ws/C}$ )を40%にとった固化体、1Mの $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{CaCl}_2$ を固化液とし、 $\text{Ws/C}$ を50%にとったもの、glauconiteをセメント:glauconite:水( $\text{C:G:W}$ )として1:2:0.5の配合で固化したもの、水・セメント比( $\text{W/C}$ )30、50%のセメントペーストなどは、打込み、密封の巧拙によって容器の小規模の変形、少量の水の侵入も生じるが、内部の構造は安定である。

表 2 - 17 固化体の静水圧試験

No.	固 化 液	配 合		侵入水量 百分率 (容積%)	外 部 の 損
	固 化 物	固体(gr) : 液体( $cm^3$ )			状 態
	セメントによる固化体			容	
1	NaCl (1M)	C : Ws	1 : 0.4	0.12	上蓋縁に沿って大凹み
2	NaNO <sub>3</sub> (1M)	"	"	1.51	上蓋に大凹み2個 側面に小凹み2個
3	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1M)	"	"	1.93	側面に1凹み1個
4	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (1M)	"	1 : 0.5	0.38	上蓋に小凹み、しわ多数 側面下部継目に縦じわ
5	NH <sub>4</sub> Cl (1M)	"	1 : 0.4	0.00	上蓋にしわ 側面に小凹み2個
6	CaCl <sub>2</sub> (1M)	"	1 : 0.5	"	上蓋縁に沿ってしわ 側面下部に大凹み1個
7	Fe(OH) <sub>3</sub> + NaNO <sub>3</sub> (0.5, 1.5M)	"	1 : 0.6	"	上蓋縁にしわ 側面に小凹み10個
8	Al(OH) <sub>3</sub> + NaNO <sub>3</sub> (0.5, 1.5M)	"	1 : 1.3	"	上蓋一部凹み 側面継目に縦じわ
9	濃縮Fe(OH) <sub>3</sub> スラッジ	"	1 : 2.5	"	変 化 無 し
10	Glaucanite	C:G:W	1 : 2 : 0.5	"	上蓋に小凹み多数 側面に小凹み10数個
11	Vermiculite	C:V:W	1 : 1.5 : 1	0.88	側面全体に縦じわ
12	"	"	1 : 2 : 1.5	0.12	側面全体に縦じわ
13	Amberite IRA-400	C:R:W	1 : 0.5 : 0.45	3.90	上蓋、側面に小凹み多数
14	"	"	1 : 1 : 0.8	5.05	上蓋に大凹み 側面継目に破れ
15	セメントペースト	C : W	1 : 0.3	0.00	上蓋に小凹み1個
16	"	"	1 : 0.5	"	上蓋縁に沿って大凹み5個
17	中空セメントペースト-I	"	1 : 0.3	"	変 化 無 し
18	" -II	"	"	6.32	上蓋の一部はずれ
19	" -III	"	"	20.7	上蓋に破れ
含水硬化樹脂による固化体(共重合剤濃度5%)					
20	濃縮Fe(OH) <sub>3</sub> スラッジ			0.00	変 化 無 し
21	AmberliteIRA-400	W : R	1.7 : 1.79	"	"

容器 : 缶詰缶7号(内径6.5cm、高さ10.1cm、内容積318cm<sup>3</sup>、重量57g)

中空セメントペーストの中空部容積(卵形) I; 2% II; 8.6% III; 17.2% (=8.6×2)

結果 (水圧 500 kg/cm<sup>3</sup>)

障	内 部 の 損 障		固 化 体 密 度	一軸圧縮 強 度 (kg/cm <sup>2</sup> )	外部損障 状 態	残留一軸 圧縮強度 (kg/cm <sup>2</sup> )
	規模順位	状 態				
器 密 封 固 化 体					非密封固化体	
9	内部構造安定	7	2.0 0	2 9 0	変化無し	3 0 7
1 1	内部構造安定 上部に侵入水	6	2.0 1	2 7 0	＃	2 4 8
1 2	＃	6	2.0 4	5 1 9	＃	4 6 8
7	＃	6	1.9 2	1 6 0	＃	1 9 4
1 1	内部構造安定	7	1.9 7	5 4 3	＃	5 3 5
1 1	＃	7	1.9 1	5 0 1	＃	4 6 6
1 0	＃	7	1.8 5	1 8 2	＃	1 6 9
5	＃	7	1.5 3	4 1	一部の角が 脱落、膨脹	—
1 3	内部ゲル状	7	1.5 2	—	—	—
8	内部構造安定	7	2.1 3	1 9 7	変化無し	1 6 6
4	外周部不安定 外周部に侵入水	4	1.5 2	6 1	＃	2 1
3	＃	3	1.6 3	4 1	一部の角が 脱落	—
6	内部構造安定 上部に侵入水	5	1.6 5	6 4	外面の樹脂 球が離脱	1 5
2	外周部不安定、膨脹 外周部に侵入水	2	1.7 3	1 6	上下面の角 が脱落	—
1 2	内部構造安定	7	2.1 3	4 8 5	変化無し	4 6 3
1 0	＃	7	1.8 9	3 1 0	＃	3 6 1
1 3	＃	7	2.0 7	—	—	—
1 3	内部に侵入水	6	1.9 7	—	—	—
1	上部構造破壊 内部に侵入水	1	1.7 6	—	—	—
	変 化 無 し			～ 0		
	＃		1.1 0	～ 0		

これらは  $1.85 \sim 2.13 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  の密度、 $160 \sim 543 \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$  の一軸圧縮強度をもつが、最小の一軸圧縮強度のものについてみると、約3倍の大きさの静水圧に対して十分安定に耐えている。また、 $\frac{W}{C} 30\%$  のセメントペースト固化体で、中心部に容積2%の球形空間を持たせたものも全く安定である。

上記のものについて、Amberlite IRA-400 を  $C : R : W = 1 : 0.5 : 0.45$  の配合で固化したもの、 $0.5 \text{ M}$  の  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ( $1.5 \text{ M}$  の  $\text{NaNO}_3$  を含む)、濃縮  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  スラッジをそれぞれ  $\frac{W}{C} 130$ 、 $250\%$  で固化したものなども耐圧性が大で内部構造に明らかな変化はみられない。ただし Amberlite の固化密封体は上部に比較的多量(容器体積の3.9%)の水の侵入がみられ、その部分では樹脂球の固着性が低い状態にあった。これは圧縮による変化というよりも、侵入した水によって固化体上部の乾燥樹脂が膨潤したためと考えるのが妥当であろう。また  $\text{Al}(\text{OH})_3$  を含む固化体の場合は、容器が圧縮され、側面にそのしわ寄せが生じたが、この固化体の  $\frac{W}{C}$  は  $130\%$  であって、密封前の養生期間中に乾燥によって内部固化体が収縮していたためと考えられる。Amberlite、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  を含む固化体の密度はそれぞれ  $1.65$ 、 $1.53 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ 、一軸圧縮強度はそれぞれ  $64$ 、 $41 \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$  であって、前述した固化体に比べて小さいが、一軸圧縮強度の8~12倍にも達する  $500 \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$  の静水圧に対しても、固化体自身は内部構造の巨視的な変化を生じることなく安定に耐えられるといえる。ただし、微視的な構造変化、残留強度の低下は生じているものと思われる。つぎに濃縮  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  スラッジを含む固化体の場合は、workabilityの制約を受けて  $\frac{W}{C}$  比を小さくすることができないためゲル状のままであり、したがって含水硬化樹脂固化体の場合と同様に容器の損傷、水の侵入も生じていない。ゲル体が一軸的な強度を持たないという点では不安定であるが、等方圧に対して構造上の巨視的な変化を生じないという点では安定といえる。

#### ロ) 内部構造に巨視的な変化の生じたもの

イオン交換体を富な配合の下で固化したものは一軸圧縮強度も低く、耐圧試験の結果、内部構造の一部に巨視的な変化が生じた。

すなわち、vermiculite を  $C : U : W = 1 : 1.5 : 1$  および  $1 : 2 : 1.5$  の配合のもとで固化したものは容器とともに圧縮され、そのしわ寄せが容器側面全体に生じ、体積減少はそれぞれ8、11%にも達した。その結果、内部の固化体は最外側から内部へかけて半径の20~40%を占める部分が明らかに不安定な構造となり、vermiculite結晶とセメントペーストとの結合性が低下し、容器を剝離すると外面部分の一部が脱落した。しかしその他の中心部分では比較的に密な結合性の高い構造が保たれており、巨視的な変化は観察されない。また圧縮によって容器が破壊されることはなく、内部侵入水も1%以下であった。

2節においても述べたように、層重構造をもつvermiculite結晶片は、層間の結合性が低く、層に平行な剪断力に対して抵抗し得ないとともに吸水ないし保水性が高い。したがって本実験における固化体の密度も1.52、1.63  $g/cm^3$ の値を示し、vermiculiteの真比重がglaucaniteのそれとほぼ同一であるにもかかわらず、ほぼ同一配合のglaucanite 固化体の密度に比べてかなり小さく、これはまたより多孔性であることを示している。また一軸圧縮強度も61、41  $kg/cm^2$ であって他の固化体に比べて小さい。こうした性質をもつvermiculite固化体は、等方圧によってglaucanite やイオン交換樹脂の固化体にみられないような塑性変形を起こしている。そして圧縮変形の場合は最外側の部分の変位が最大であり、したがってまたその部分の構造上の安定性が最も低下することになる。いずれにせよ、固化体中におけるvermiculiteの圧縮に対する強度はセメント水和物の強度よりも小さく、セメントペーストと混合されることによって固結体の圧縮強度を低下させる方向に働くから、セメントの富な配合とすることが望ましい。

つぎにAmberlite IRA-400をC:R:W=1:1:0.8の配合で固化したものは、膨張によって容器側面の継目が破開され、容器体積の5%の水が主として容器壁に接した固化体外側部分に侵入するとともに、その部分における樹脂球とセメント水和物との結合性はほとんど失われ、また半径に対して10%程度の厚さを持つ最外側部分はセメント水和物を含めて崩壊状態にあった。しかし、水が侵入し、容器がわずかながら膨張している事実から判断すると、圧縮変形による破壊と考えるよりも主として除圧後の樹脂球の膨潤によってセメント水和物結晶の破壊が生じたと考えるのが妥当である。また内部の大部分は外側部分に比べて固結の程度が高く明らかな異状は認められず、侵入水の見られる部分においても最外側部分を除けばセメント水和物は安定であり、したがって水の侵入がなければ等方圧縮に対する抵抗性はかなり高いといえる。

2節においても述べたように、イオン交換樹脂はそれ自体の物理的強度は高いにもかかわらず、セメント水和物との結合性がきわめて低いため、樹脂球を含む固化体の一軸圧縮強度は同一配合のモルタルやgreensand 固化体に比べてきわめて小さい値となる。いま問題としている樹脂固化体も16  $kg/cm^2$ の強度をもつのみである。一軸的な圧縮の場合は圧縮軸に直角な方向への変位あるいはすべりが生じ、この場合に樹脂球とセメント水和物との結合力が、変位に対する抵抗力、したがってまた圧縮に対する抵抗力として影響するわけである。しかし等方圧縮の場合は中心に向う圧縮軸方向の変位のみが生じ、こうした場合、固化体全体としての圧縮抵抗性に対しては、樹脂球とセメント水和物との結合性よりも、樹脂球、セメント水和物それぞれが持つ圧縮抵抗性の方がより影響することになる。ところで樹脂球の圧縮強度は、セメント水和物のそれに比べて大きいと考えてよく、したがって樹脂を含む固化体の等方圧縮強度は一軸圧縮強度に比べればきわめて大きく、セメ



ントペースト固化体の等方圧縮強度に近いが、それ以上の大きさを持つと考えられる。

つぎに  $W/C$  を 30 % とするセメントペースト固化体中に、固化体体積の 8.6 % の球形空間を持たせたもの、同一球形空間を 2 カ所、計 17.2 % の空間を持たせたものは、いずれも損障が発生した。前者の場合は空間が固化体上部に位置していたため、水圧  $20 \text{ kg/cm}^2$  までに固化体上部がひび割れを生じるとともに、密封の不完全な部分から内部へ水が侵入した。後者の場合は内部空間が大きいにもかかわらず  $500 \text{ kg/cm}^2$  の水圧に達するまで変化は起こらず、達して約 2 分後、上蓋の一部が破開されると同時に固化体上部の一部も破壊され、ほぼ空間部分容積に相当する水量の水が侵入した。本実験によれば、空間容積が 2 % の場合には破壊が起こらず、8.6、17.2 % の場合には内外部の破壊が生じたわけであるが、内部空間がある場合の破壊は、固化体および空間の形状、空間の位置などが関連するから、単に空間容積にのみ注目して破壊を論じることとはできない。しかし、破壊が全体的に起こって容器ともに大規模に変形されるというようなことはなく、比較的強度の低い一部の構造が破壊されるといった破壊の状態、またクリープの時間的変化が耐圧性に関連することなどは、高静水圧下における固化体の安定性を検討するうえに興味ある事実と思われる。

#### 4-3-3 非密封セメント固化体の耐圧性

固化体が不透水性の容器に密封され、密封度が高くて水の侵入が生じないならば、圧力は容器から内部固化体の連続固相に伝達され、主として固相が圧縮力に抗することになる。しかし密封度が悪い場合やコンクリートなど透水性の容器を用いる場合には、固化体内部の空隙に水が侵入し、間隙水圧も外部と同等に高まる結果、固化体全体としての耐圧性も変化するものと考えられる。

表 2-17 に示すように、実験に供した固化体のうち、セメントペースト固化体、各種の塩を含む固化体は、加圧によって外観上の損障を生じることもなく、また残留一軸圧縮強度にも有意の低下が認められなかった。なによりは  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  を含む固化体のように、初期一軸圧縮強度 ( $519 \text{ kg/cm}^2$ ) が 10 % 低下するものも生じたが、初期一軸圧縮強度の最も小さい ( $160 \text{ kg/cm}^2$ )  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  を含む固化体、 $\text{NaCl}$  を含む固化体、 $W/C$  50 % のセメントペースト固化体などはいずれも残留強度が増大しており、これらの変動が強度試験誤差の範囲内に入ることを考慮すると、上記の固化体には  $500 \text{ kg/cm}^2$  の加圧によってほとんど構造上の変化が生じていないものと推定される。ただし、可溶性の塩を含む固化体が長期にわたって水に接する場合には、内部の塩が溶出することによって間隙構造は変化するであろう。同時に一軸圧縮強度も低下すると考えられる。

つぎに水酸化物のうちでも  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  を含む固化体は安定であったが、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  を含む固化体は全体が膨潤し、一部が崩壊した。この固化体は workability の制約をうけて固化液の富な配合

となっており、乾燥収縮状態においてのみ強度 ( $41 \text{ kg/cm}^2$ ) を持つこと、密封固化体が安定であったことをも合わせ考慮すると明らかに  $\text{Al}(\text{OH})_3$  の吸水膨潤による崩壊といえる。

イオン交換体を含む固化体のうち、それぞれ  $197$ 、 $61$ 、 $64 \text{ kg/cm}^2$  の初期一軸圧縮強度をもつ glauconite, vermiculite, Amberlite 固化体については外部の損傷はほとんど生じなかった。いずれもほぼ変動誤差の範囲内で残留強度が低下したが、イオン交換体の膨潤による影響もあるものと考えられる。それぞれ  $41$ 、 $16 \text{ kg/cm}^2$  の強度をもつ vermiculite, Amberlite 固化体は上下面外周部が脱落し、残留強度試験が不可能となった。しかし、vermiculite 固化体については、密封固化体の場合と異なり圧縮変形は見られず、したがって脱落も vermiculite や Amberlite の膨潤によるものと考えられる。

以上の結果によれば、高静水圧下における非密封セメント固化体の安定性の低下は固化体内部へ侵入する水が固化化学成分や固化物を変質、変形させることによって生じる場合が多く、実際に放射性廃棄物のセメント固化、海洋投棄処分を行なう場合には耐圧性というよりもむしろ耐久性という観点から重視しなければならぬ大きな問題である。一方、耐圧性という観点からすると、非密封固化体は密封固化体よりも耐圧性が大きく、実験に供した固化体、加圧条件では高静水圧履歴の強度特性に対する影響がみられない。その代表的な例は vermiculite 固化体であって、密封された状態では圧縮による塑性変形が大きく、内部構造の一部が破壊されるにもかかわらず、非密封状態では圧縮変形はまったく生じない。ここでさらにこうした原因について一般的に考察してみる。

セメント固化体はゲルなどと異なって一般に多孔性に富んだ固化体となる。これは主としてセメントペースト中にセメントの水和に消費されない水が自由水として存在するためであり、固化体が乾燥されると自由水の存在した部分が空隙となる。さらにセメント固化体が多孔性の固体を骨材として含むときには、固化体全体としてはより多孔性となる場合がある。いまセメント固化体内部空隙に水が存在せず、容器に密封された状態で等方圧を単調増加させるとすれば、破壊に到る微視的な構造変化はつぎのような経過をたどるものと考えられる。すなわち、初期にはセメント水和物自体の強度、水和物間の結合力、水和物と骨材との結合力（いわゆるボンド）、また強度の高い骨材の場合は、骨材の強度などが抗力として作用し、固化体内の微視的構造も変化しない段階があるが、さらに等方圧が高まると応力分布の不均一が顕著になり、骨材と水和物とのボンド破壊、水和物の破壊が進行し、分離した骨材や破碎された水和物が固化体の空隙に押し込まれる段階に達する。この場合、空隙容積が小さければ空隙充填のための変位も小規模であり、固化体構造もまだ比較的安定に維持されるであろう。しかし空隙容積が大きい場合やさらに等方圧を高める場合には、空隙充填のための変位が大規模に進行し、固化体全体としての組織が破碎され、塑性流動状態となる段階

に達するものと思われる。こうした段階では残留変形は最大であり残留強度は失われる。またバーミキュライトのように骨材自体が多孔性であってセメント水和物よりも強度が低い場合には、骨材が空隙として作用し、上記のような破壊の進行をより早めることになる。

このような内部構造の微視的破壊進行過程に関し、特にモルタルの場合について丹羽、他<sup>(28)</sup>が三軸圧縮試験による残留ひずみと残存一軸強度との変化状況にもとづき考察を加えるとともに、履歴三軸圧と残存一軸強度との間に興味ある関係を見出している。すなわち、履歴三軸圧が一軸圧縮強度（履歴前）の2.5～5倍である場合に残存強度の急激な低下が起こり、4倍程度で残存強度は約 $\frac{1}{2}$ となるが、5倍以上では強度低下がきわめてゆるやかとなる。そして10～12倍に達してもなお20%前後の強度が残存している。こうした変化は上述した内部構造の微視的破壊に対応するものと考えられ興味深い、特に一軸強度の10数倍にも達する三軸圧下で構造の巨視的破壊が起こらず、形態が安定に維持されている点が注目される。モルタル供試体とは組成、構造上のちがいはあるが、本実験においても $Al(OH)_3$ 、イオン交換樹脂固化体の場合に上記と同様な安定性が得られている。

以上は密封固化体の耐圧性に関連した事象であるが、一方、非密封固化体に対して静水圧を単調増加させる場合には、内部空隙へ水が侵入し、外部静水圧の増加とともに間隙水圧も同等に増大する。したがって固相における応力分布の不均等が生じにくく、間隙充填のための変位も起こらず、構造は安定に保たれる。しかし、水和物結晶中の微少間隙を含めすべての間隙が外部の水と連続しているわけではなく、実際には構造の微視的变化は生じるものと考えられる。

さらにまた、間隙が水で満たされた状態の密封セメント固化体に対して静水圧を増加させる場合には、間隙充填のための変位が大きくなるにつれ間隙水圧が高まり、固相における応力分布の不均等の増大を妨げることになる。したがって空隙に水が存在しない場合に比べれば構造は安定に保たれるであろう。しかし、間隙水圧が高まるまでは間隙充填のための変位が生じるわけであり、非密封固化体に比べれば安定性は低いといえる。

#### 4-4 結 論

本節では、可溶性の塩、水酸化物スラッジ、イオン交換体などを含むセメント固化体、および含水硬化樹脂による固化体に、 $500 \text{ kg/cm}^2$ の静水圧を加圧し、形状、内部構造の巨視的变化、強度特性の変化などを調べた。

静水圧に対する安定性は、まず固化体の間隙が液体で満たされている度合、外部の液体との連続性などによって異なり、外部水圧の増加とともに間隙水圧も増加しうる状態にある場合には、固化

体自身の一軸的な強度がきわめて低くても、固化体全体は高静水圧に対して安定である。同様な意味で含水硬化樹脂による固化体は高静水圧に対して安定である。

内部の間隙が空である場合には、固化体固相の強度特性によって安定性が異なる。強度特性として一軸圧縮強度を指標とすれば、一軸圧縮強度の10倍程度の静水圧下では、内部構造の一部に巨視的变化の生じるもの(vermiculite固化体)、比較的安定なもの(イオン交換樹脂固化体)が見られるが、この差異については、骨材としての固化物とマトリックスとしてのセメントペーストとの結合性や、両者の相対的強度などから説明づけられる。また、3倍以下の静水圧下ではすべての固化体について安定であるといえる。

一方、こうした結論が数少ない実験に基づくものであることに問題が残るとともに、高静水圧下における安定性ということの内容に関してなお検討すべき問題が多い。すなわち、圧力の直接的な作用というよりも海水の侵入によって起こる間接的な作用によって内部構造が変化する可能性があること、また圧力や海水の侵入によって内部構造が変化するとともに、どの程度の変化が生じたときに耐圧性が失われ、不安定な状態になったと認めるかという本質的な問題もある。いずれにしても放射性廃棄物を固化体として投棄することの目的のうちでは、投棄後において内部の放射性物質が外部へ移行する速度を低下させることが主要であり、高静水圧下における安定性ということも、最終的には放射性物質の漏出に与える影響という観点から判断されることになる。

なお、ここでは、投棄の安全性に関する問題として固化体の耐圧性のみをとりあげたが、他方、投棄処分の際に岩盤や先行投棄体との衝突が起こるとすれば、静水圧の他に部分的な衝撃力が加わることになり、こうした衝撃に対する耐性も重要な問題である。投棄体の耐衝撃性については、第1節で述べたように液状廃棄物の封入を目的とするコンクリート容器についてのみ研究が行なわれており、佐々木ほか<sup>4)</sup> 土木学会原子力関係コンクリート小委員会<sup>9)</sup> 赤塚、関<sup>11)12)</sup>らは、投棄容器の終速度、衝撃力などを種々のcaseについて推定し、空中落下試験も行なって容器の耐衝撃設計を検討している。

着地時の衝撃破壊は、投棄場の海底地形や投棄方法によって一般に確率的な現象となるが、同様な意味では陸上輸送や港湾荷役中での取扱い事故による衝撃破壊も問題である。4-2で述べたように、USAECの実測によるドラム缶状投棄体海中落下の終速度は $10.4 \sim 18.6 \text{ m/min}$ であったが、この速度は空中で $1.4 \sim 4.7 \text{ cm}$ の高さから自由落下させる場合に相当する。したがって $50 \text{ cm}$ 以上の高さから落下する程度の取扱い事故の可能性を認めるとすれば、そうした場合に対する耐衝撃設計が優先されることになる。内容物を固化した投棄体の場合には、陸上で投棄体に破壊が生じても大きな問題とならないが、液状廃棄物を封入したものの場合には取扱い事故に対する安全設計

がきわめて重要な問題となる。

## 第5節 結 語

本章においては、海洋投棄処分を前提とした安定化処理のうち、セメントあるいは含水硬化樹脂による固化の方法について基礎的な実験研究を行なったが、その結果を述べるに先立ち、まず第1節では安全かつ経済的な投棄体を得るために考慮すべき基本的な問題について概述し、廃棄物に安定化処理を施すことの意義を明確にした。

第2節では液状廃棄物と使用済イオン交換体のセメント固化法をとりあげ、固化操作および固化体の性状に影響する因子を検討し、固化設計の基礎的な資料を得ようとした。まず共存化学成分が固化の workability と固化体の一軸圧縮強度に及ぼす影響についてはおよそ次のような結果が得られた。1M以下の $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{HNO}_3$ などは、固化液・セメント比を適切に選ぶことによって workable な固化が可能であり、セメントペースト本来の強度も阻害されない。また1M以下の $\text{NaCl}$ 、 $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{NaHPO}_4$ 、 $\text{NaOH}$ などが強度を阻害する程度も比較的低い。一方 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ などは workability を阻害し、凝結、硬化にも異状を生じさせ、0.5Mの濃度では固化が困難である。 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の場合は workability を犠牲にすれば固化は可能であるが大きな強度は得られない。同じ水酸化物でも凍結再融解法によって濃縮された $\text{Al}(\text{OH})_3$ や $\text{Fe}(\text{OH})_3$ スラッジなどは、セメントによって固化することは不可能である。つぎにイオン交換体の固化についても、workability と強度の2点から検討を加えた。砂状の glauconite はその吸水膨潤性がわずかに影響するが、おおむねモルタルペーストと同様な配合によって同様な強度を得ることができる。イオン交換樹脂 (Amberlite) や vermiculite は、吸水性やセメントペーストの付着性を考慮して配合を適切に選べば workable な固化が行なえるが、前者の場合はセメント水和物との結合性がほとんどなく、また膨潤、収縮を行なうため、後者の場合はそれ自身の強度が小さいため、セメントの富な配合を行なわないと十分な強度が得られない。ventonite は吸水膨潤性と保水性とに富むため、ventonite を富な配合とし、しかも良好な workability のもとで固化するとすれば、固化体が多孔性となって強度が低下する。しかし workability を犠牲にし、soil-cement 工法の原理を適用するとすれば、通常のセメントペーストに比肩しうる固化体が得られる可能性がある。ついで濃縮廃液のセメント固化について総合的に検討するため中和後の Purex 再処理模擬廃液をとりあげ、workability、増容比、強度などの点から検討を加えた。約7Nの $\text{NaNO}_3$ あるいは $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ と、0.1Mの $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、0.3Mの $\text{Fe}(\text{OH})_3$ のほか数種

の塩を含む濃縮廃液でも、廃液・セメント比を適切に選べば workable な固化が可能であり、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  によって中和した廃液の場合は、増容比を 1.5 におさえても  $340 \text{ kg/cm}^2$  の強度が得られる。NaOH によって中和した廃液の場合は、とりうる廃液・セメント比の値が少し小さいため、増容比 1.7 のとき  $240 \text{ kg/cm}^2$  の強度が得られる。また希釈した模擬廃液の強度試験によって、セメント固化に際しては、濃縮度の大きい廃液を用いる方が有利であることが示された。模擬廃液の場合、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  や  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  の影響が  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  や他の成分によって減殺されていることが注目される。

第 3 節においては、液状廃棄物のゲル化という問題を取りあげ、新たに含水硬化樹脂の利用を試みた。すなわち現在実用化されている含水硬化樹脂生成法のうちから、アクリルアミドの重縮合に基づくゲル生成法を選び、ゲル生成に対するいくつかの因子の影響を検討した。 $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$  などはゲル生成を化学的に阻害することはなく、また Al, Fe なども水酸化物として存在すれば阻害作用を示さない。そして通常は 5 % 以上の濃度の共重合剤と少量の触媒、反応抑制薬剤を使用することによって、塩溶液やスラッジを安定にゲル化することができる。このようなゲル化の方法は、ゲル化操作がきわめて簡単であり、多くの共存化学成分の影響をあまり受けずにゲル化でき、生成ゲルは耐薬品性に富む、などの利点を有している。処理コストに問題があるが、しかし高分子化学工業の急速な発展によって今後さらにコストが低減される可能性は十分にある。

第 4 節においては、第 2、第 3 節において検討した固化体に直接的に、またそれ自身は強度を持たない容器に封入した状態で、 $500 \text{ kg/cm}^2$  の静水圧を加圧して形状、内部構造の巨視的变化などを調べた。固化体が容器に封入され、しかも固化体内部の間隙が空である場合には、固化体固相の強度特性によって耐圧安定性が異なる。強度特性として一軸圧縮強度を指標とすれば、静水圧の  $1/10$  以下の大きさの一軸圧縮強度を持つもののうちでは、内部構造の一部に巨視的变化の生じるもの（vermiculite 固化体）も生じ、比較的安定なもの（イオン交換樹脂固化体）もある。一方、一軸圧縮強度が静水圧の  $1/3$  以上であれば、固化体は全く安定であるといえる。こうした結果によれば、 $2,000 \text{ m}$  の水深に相当する静水圧に対して固化体が安定であるためには、約  $70 \text{ kg/cm}^2$  以上、場合によっては  $20 \text{ kg/cm}^2$  程度の一軸圧縮強度を持たせばよく、セメント固化体を容器に封入して固化する場合の耐圧設計は比較的容易である。つぎに固化体内の間隙が液体で満たされて、外部水圧の増加とともに間隙水圧も増加しうる状態にある場合には、固化体の一軸的な強度がきわめて低くとも、静水圧に対して固化体は何ら変化を示さない。同様な意味で含水硬化樹脂による固化体は高静水圧に対してきわめて安定である。耐圧性の他に耐衝撃性と放射性物質の溶出性とか固化体の安

全性に関する主要な因子であるが、後者については次章で検討を加え、前者は今後の問題とする。

## 参 考 文 献

- 1) 佐々木忠義 他 : “海洋投棄用放射性廃棄物容器に関する研究(第1報)”, 日本海洋学会誌, 第19巻, 第1号, p.16, (1963)
- 2) 佐々木忠義 他 : “海洋投棄用放射性廃棄物容器に関する研究(第2報)”, 日本海洋学会誌, 第20巻, 第4号, p.168, (1964)
- 3) 佐々木忠義 他 : “海洋投棄用放射性廃棄物容器に関する研究(第3報) モルタル容器の投下実験(1)”, 日本海洋学会誌, 第20巻, 第4号, p.179, (1964)
- 4) 佐々木忠義 他 : “海洋投棄用放射性廃棄物容器に関する研究(第4報) モルタル容器の投下実験(2)”, 日本海洋学会誌, 第21巻, 第2号, p.45, (1965)
- 5) 佐々木忠義 他 : “海洋投棄用放射性廃棄物容器に関する研究(第5報) 連続加圧実験(1)”, 日本海洋学会誌, 第22巻, 第4号, p.138, (1966)
- 6) 佐々木忠義 他 : “海洋投棄用放射性廃棄物容器に関する研究(第6報), モルタル試料の透水および拡散(2)”, 日本海洋学会誌, 第22巻, 第6号, p.245, (1966)
- 7) 土木学会原子力関係コンクリート小委員会 : “放射性廃棄物の海洋投棄用容器に関する試験研究”, 昭和38年度原子力平和利用研究委託費成果報告書, p.68, (1963)
- 8) 土木学会原子力関係コンクリート小委員会, (国分正胤, 村田二郎), : “海洋投棄用容器の研究”, 第3回原子力総合シンポジウム予稿集, p.78, (1965)
- 9) 土木学会原子力関係コンクリート小委員会 : “放射性廃棄物の海洋投棄用容器に関する試験研究”, 昭和39年度原子力平和利用研究委託費成果報告書, p.62, (1968)

- 10) 土木学会原子力関係コンクリート小委員会 : “放射性廃棄物の海洋投棄用容器に関する試験研究”, 昭和40年度原子力平和利用研究委託費成果報告書, p.123, (1967)
- 11) 赤塚雄三, 関 博 : “放射性廃棄物の海洋投棄用容器としての鉄筋コンクリート容器の耐衝撃性について”, 港湾技研資料, No.28, p.18, (1967)
- 12) 赤塚雄三, 関 博 : “放射性廃棄物の海洋投棄用容器としての鉄筋コンクリート容器の耐衝撃性”, セメント・コンクリート, No.252, p.41, (1967)
- 13) Pohlman, J.R. and Lemcoe, M.M. : “Strength test of prototype sea disposal containers for radioactive wastes”, USAEC Contract No. AT(30 - 1) - 2647, TID - 13942, (1961)
- 14) White, J.M. and Lahaie, G. : “Ultimate fission product disposal II. The disposal of moderately radioactive solutions in a cement mortar”, AECL - 1085, Chalk River, (1960)
- 15) Emelity, L.A., Christenson, C.W. and Fowler, E.B. : “Disposal of  $^{241}\text{Am}$  -  $^{239}\text{Pu}$  raffinate solutions by fixation with cement”, TID - 4500, (1965)
- 16) 近藤泰夫, 坂 静雄 : “コンクリートハンドブック”, 朝倉書店, (1957)
- 17) 左合正雄, 村田二郎 : “放射性廃棄物固化体の物理的特性に関する研究”, 文部省研究報告集録(放射線影響編), 日本学術振興会, p.252, (1967)
- 18) 清水 博 : “イオン交換樹脂”, 共立出版, p.13, (1961)
- 19) 岡田 清, 川村満紀 : “ソイルセメントの乾燥収縮応力に関する二, 三の考察”, 土木学会論文集, 第142号, p.37, (1966)
- 20) 岩井重久, 井上頼輝, 寺島 泰, 青山 勲 : “放射性廃棄物の海洋投棄処分に関する研究 — 再処理廃液のセメント固化法について —”, 土木学会昭和41年度関西支部年次学術講演会講演概要, p.155, (1966)



- 21) 岩井重久, 井上頼輝, 寺島 泰, 青山 勲 : “高放射性廃液のセメント固化に関する研究”, 保健物理, Vol.1, No.1, p.12, (1966)
- 22) Iwai, S., Inoue, Y., Terasima, Y. and Aoyama, I. : “Study on the solidification of high radioactive liquid waste with cement”, NSJ - Tr 113, Japan Atomic Energy Research Institute, (1963)
- 23) Amphlet, C.B. : “Treatment and disposal of radioactive waste”, Pergamon Press, (1961)
- 24) 野田道宏 : “含水硬化樹脂の生成と漏水防止への利用”, 用水と廃水, Vol.7, No.11, p.13, (1965)
- 25) 野田道宏 : “含水硬化樹脂による漏水防止”, 水処理技術, Vol.5, No.5, p.17, (1964)
- 26) 交野政明 : “ケミカルグラウト「日策SS」について”, 用水と廃水, Vol.7, No.11, p.71, (1965)
- 27) “Sea disposal container test and evaluation”, AEC Research and Development Rept., TID - 4500, (1961)
- 28) 丹羽義次, 小林昭一, 小柳 洽, 平島健一, 中川浩二 : “高静水圧履歴を有するモルタルの圧縮強度”, セメント技術年報, 第21巻, p.222, (1967)

図 2-1 廃液・セメント比と7日強度との関係

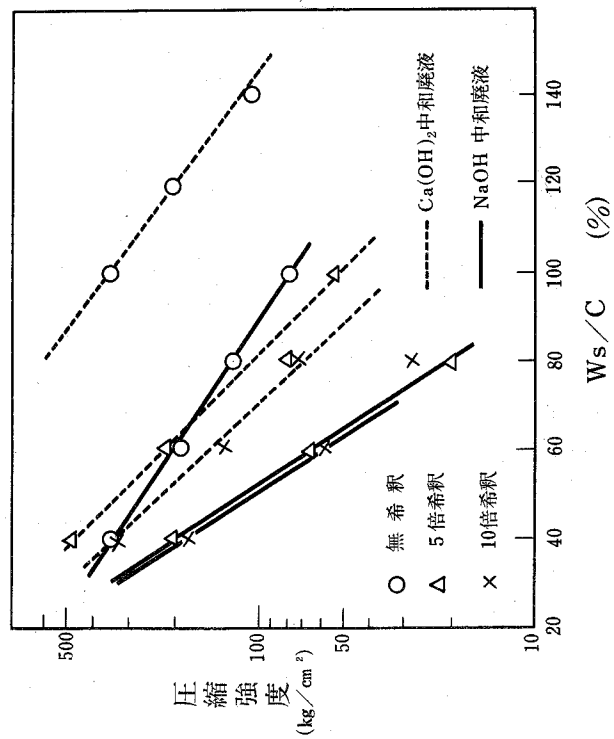


図 2-2 水・セメント比と7日強度との関係

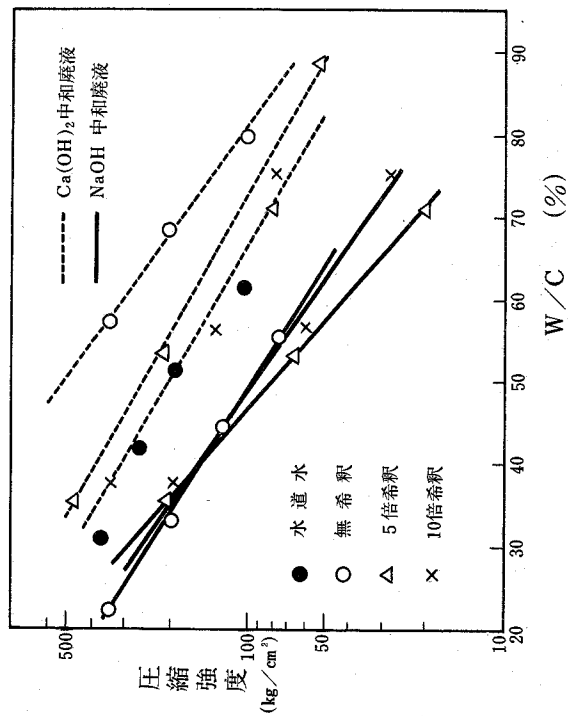


図 2-3 廃水・セメント比と 14, 28 日強度との関係

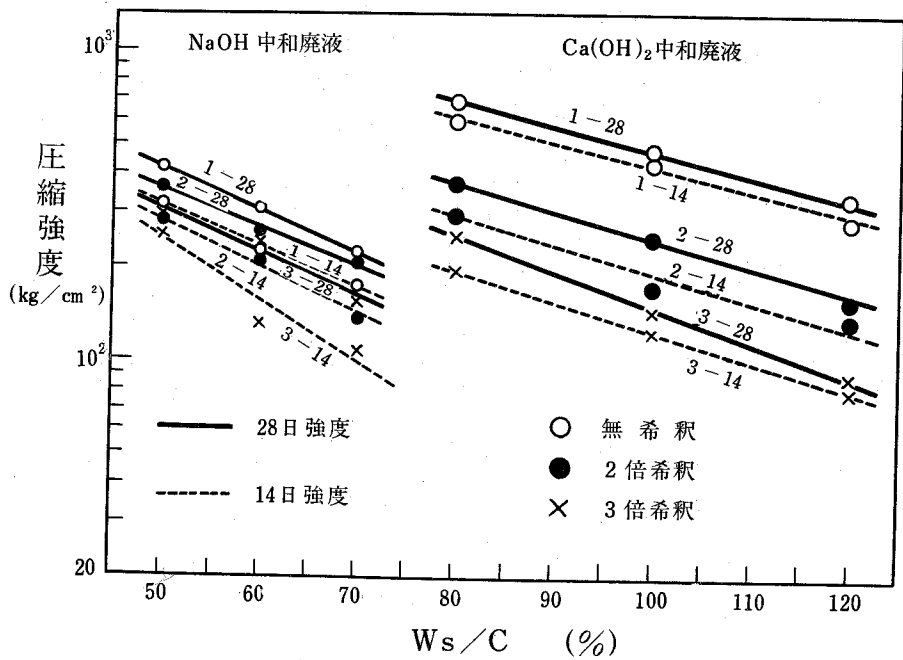


図2-4 同一の水・セメント比のもとでの塩類の存在が 28日強度におよぼす影響

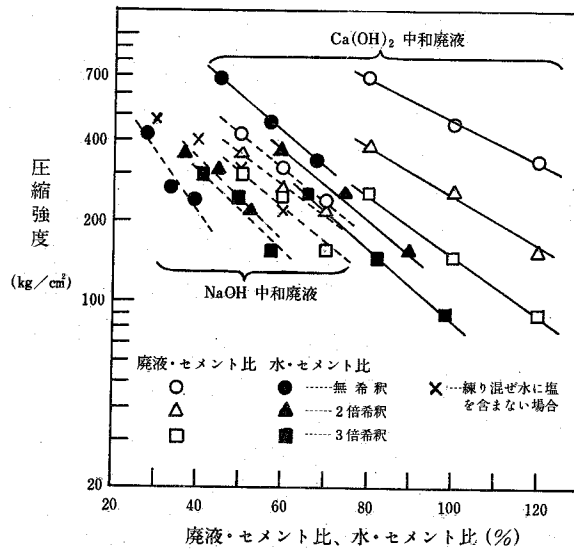


図 2-5 材令と強度との関係

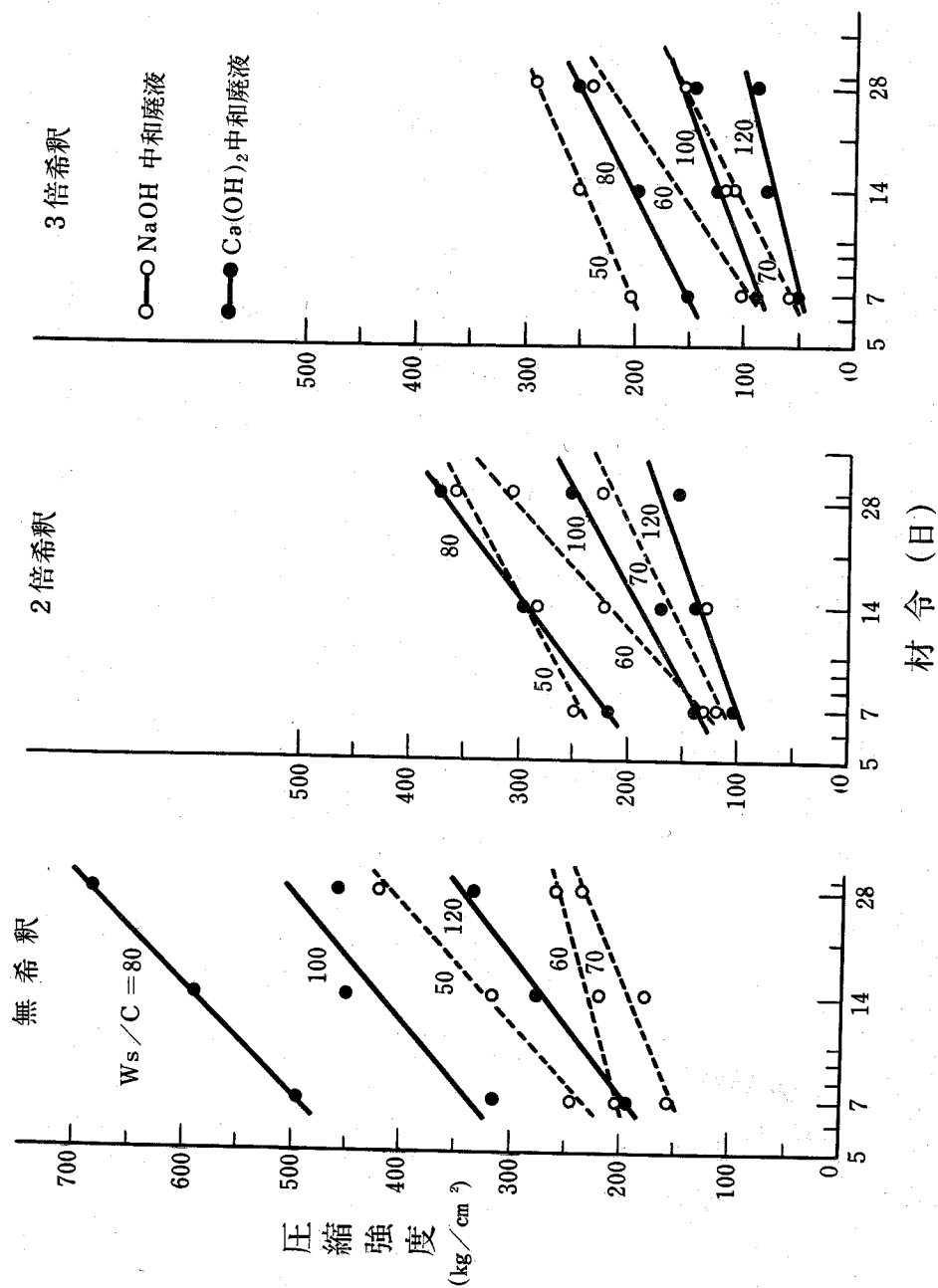


図 2-6 要因の主効果 (  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  中和廃液 )

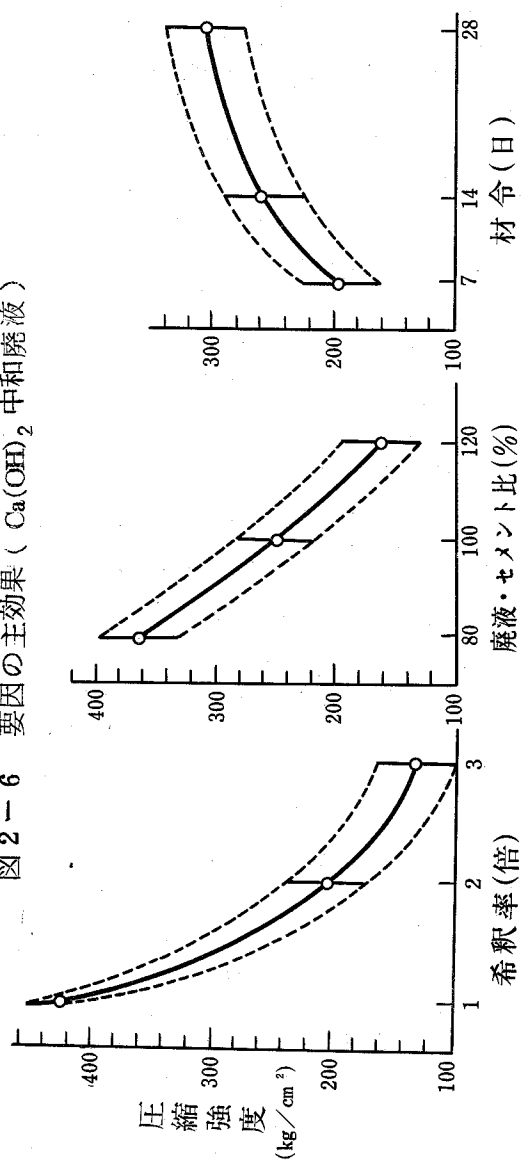


図 2-7 要因の主効果 (  $\text{NaOH}$  中和廃液 )

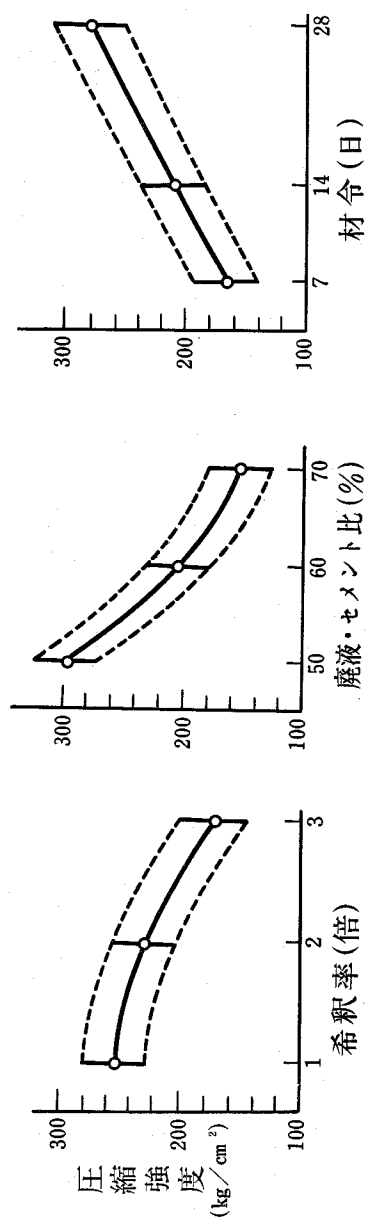


図2-8 促進剤、開始剤濃度による  
ゲル化時間の変化

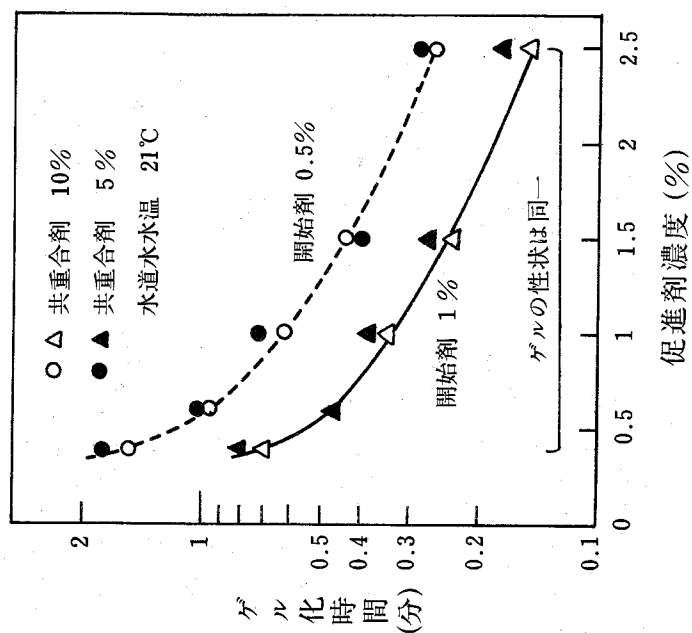


図2-9 抑制剤添加によるゲル化時間の変化

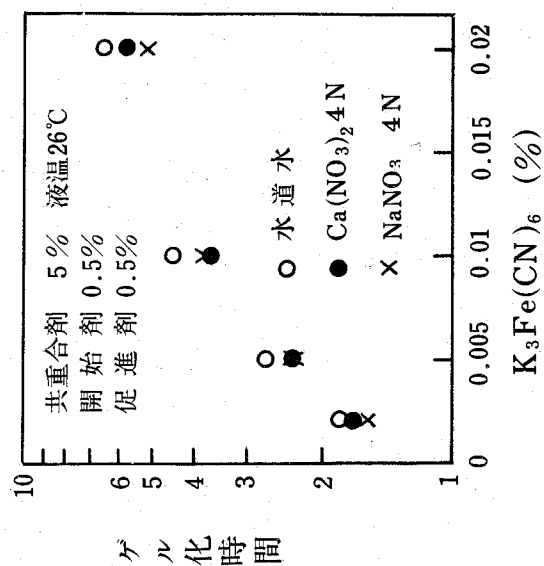


図2-10 ゲル化に対するpHおよびAl, Feのイオンの影響

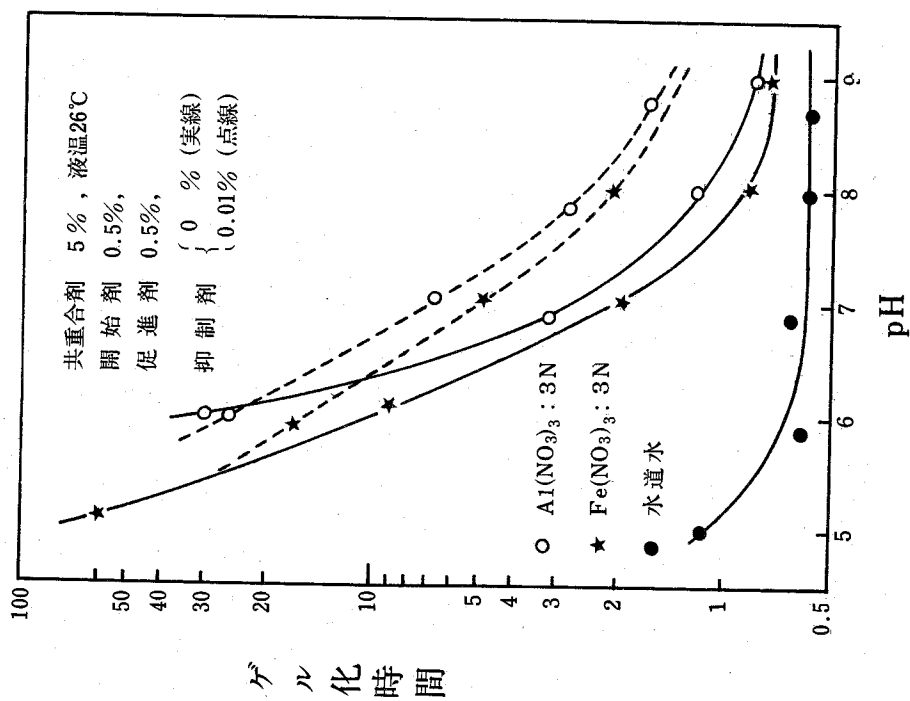
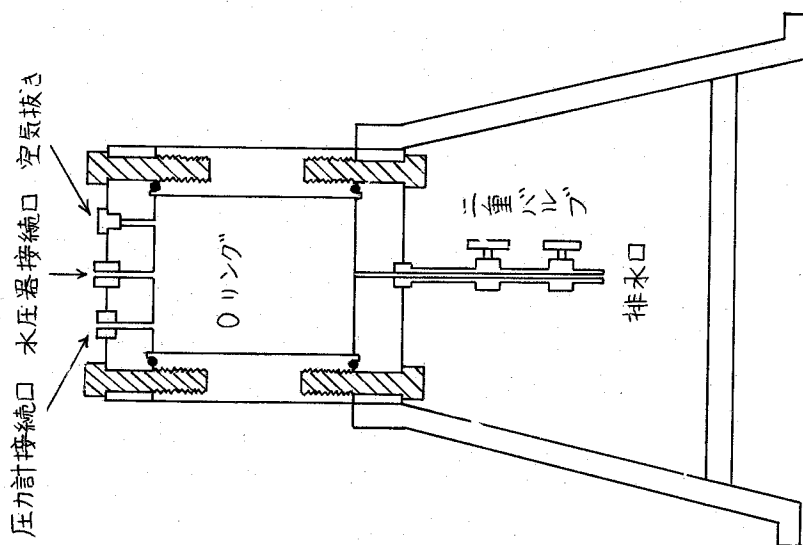


図2-11 水圧タンク（中央断面図）



### 第3章 固化体中放射性核種の溶出に関する研究

#### 第1節 概 説

放射性廃棄物最終処分の安全性は、処分された放射性物質が最終的に人間の生活環境に還元される程度によって評価されることになるが、放射性廃棄物を容器に封入して処分する場合には、還元の第1の過程として容器中放射性核種の環境への漏出(leakage)が問題となる。漏出とは、容器を通して外部へ放射性核種が移行する現象であるが、容器内の廃棄物が液状である場合には容器の密封性、すなわち物理的な破壊や損傷に対する安全性や化学的耐久性、また容器壁中の移動に対する抵抗性などが漏出を支配する。他方内部の廃棄物が固化体である場合は、漏出現象はさらに固化体中放射性核種の溶出(elution)<sup>\*</sup>の難易とその機構にも依存する。一般的にいえば、溶出と漏出とは相互に依存した物質移動現象であるが、放射性廃棄物固化処理の主要な目的は、放射性核種の移動に対する律速抵抗を固化体側に持たせ、容器に破壊が生じる場合も含めて漏出速度を最小限に止めようとするにあるわけであり、こうした観点からすれば、固化処理と処分との安全性を評価し、また安全性を高めるためには、溶出の過程と機構とを把握し、また溶出に対する抵抗を高めるような適切な方法を考慮することが必要である。

高レベル放射性廃棄物を対象とするガラス化法やその他の方法によって生成される固化体、またアスファルト固化体などについては、固化法の研究開発に併行して溶出に関する研究も進められ、定量的な資料が集積されつつある。しかし測定資料に基づく溶出機構の解析や長期的な溶出に対する安全性の検討は、必ずしも十分には行なわれていない。またセメント固化体については単に溶出に対する抵抗性が比較的小さいといわれてはいるものの、またすでに固化と処分の実績があるにもかかわらず、溶出の規模や機構、溶出防止法などについての研究はきわめて少ない。現在のところ筆者は、 $^{241}\text{Am}$ — $^{239}\text{Pu}$ を含む廃液をvermiculiteとともにセメント固化したもの、またU、Puのほか $\text{NH}_4\text{NO}_3$ を含む廃液をセメント固化したものからの溶出量を測定したEmelity他<sup>1)</sup>、WhiteとLahaie<sup>2)</sup>による報告に接するのみである。

こうした現状にかんがみ、本章ではセメント固化法と固化体処分の問題を中心に、固化および処分

---

<sup>\*</sup>固化体表面や内部の放射性核種が溶離や拡散移動によって固化体から離脱する現象は、溶出のほか浸出、溶離などによぶ場合もある。



の安全性を溶出という面から検討することを目的とし、第2節ではセメントミルク中における核種の挙動を調べて、セメント成分に対する各種の放射性核種の吸着性やこれに影響する因子を明らかにし、固化体内における固定性や移動性を推定するとともに、化学処理沈殿物や使用済無機イオン交換体を固化する場合の放射性核種の挙動、ならびに化学的前処理や無機イオン交換体使用による溶出防止の可能性などについて検討する。第3節ではセメント固化体および含水硬化樹脂固化体からの放射性核種の溶出を実測し、核種別の特性や溶出防止を目的とした処理の効果を明らかにするとともに、溶出や漏出の機構を理論的に解析し、長期にわたる溶出速度や漏出速度の変化、溶出量や漏出量の変化を固化体や放射性核種の特質に応じて推定することを試みる。また第4節では、固化体や容器が微視的にせよ多孔性である場合に生じる溶出や漏出の現象に関連し、多孔体内における放射性核種の拡散と拡散係数測定法とについて理論的に考察するとともに、モルタルや他の多孔体を用いて実験的な検討を加える。

## 第2節 セメントミルク中における放射性核種の挙動に関する研究

### 2-1 セメントミルク中における放射性核種の吸着性と形態について 3) 4) 5) 6)

#### 2-1-1 緒 言

固化体からの放射性核種の溶出は固化体中における核種の存在形態によって支配される。セメントは多成分組成を有し、それぞれが水和反応に関与するとともに比較的強いアルカリ剤としての特質を備えており、放射性核種を水、セメントとともに混合固化する場合には種々の物理化学的な作用を及ぼすものと考えられる。その結果として固化体中においてセメント水和物と強固に結びついた放射性核種は溶出し難く、イオンないしは溶解性の単独結晶として存在するものは溶出し易いといえよう。

溶出の規模や速度は固化体を用いた溶出実験によってのみ把握できるが、こうした問題は次章に譲り、以下ではまずセメントミルク中における放射性核種の挙動にもとづいて、放射性核種に対するセメント成分の物理化学的な作用を明らかにし、固化体中における存在形態や溶出の難易を定性的に把握した。

#### 2-1-2 セメント水和物に対する放射性核種の吸着性

放射性核種に対しセメント水和物が及ぼす物理化学的な影響の有無、程度を知るため、放射性核種を含む水溶液にセメントを添加し、核種の吸着除去性を調べるとともに、通常は多種多量の塩や放射性核種と同一の、また化学的特性の類似したイオンが同時に固化されることを考慮し、これらが共存する場合の放射性核種の挙動についても実験的に検討した。

# 1) 対象とする放射性核種

実験に使用した放射性核種とその主要な特性をまとめて表3-1に示す。これらのうち、 $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{106}\text{Ru}$ 、 $^{95}\text{Zr}$  は核分裂生成物壊変系列中に生じてくる主要核種として選定した。

表3-1 使用放射性核種とその特性

放射性核種	化学形	半減期	最大エネルギー (Mev)	水中許容濃度 ( $\mu\text{Ci/cc}$ )	F.P.中における放射能の 相対的強度の最大値と時間
$^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$	塩酸塩	28年	( $\beta$ -23)	$1 \times 10^6$	25%-25年
$^{137}\text{Cs} - ^{137}\text{Ba}$	塩酸塩	27年	$\beta$ -0.5( $\gamma$ -0.7)	$2 \times 10^4$	>3.4%->100年
$^{60}\text{Co} - ^{60}\text{Ni}$	塩酸塩	5.2年	$\gamma$ -2.5	$3 \times 10^4$	
$^{106}\text{Ru} - ^{106}\text{Rh}$	塩酸塩 硝酸錯塩	1年	( $\beta$ -3.5) ( $\gamma$ -2.4)	$1 \times 10^4$	3.4%-2年
$^{144}\text{Ce} - ^{144}\text{Pr}$	塩酸塩	282日	( $\beta$ -3.0)	$1 \times 10^{-4}$	3.2%-1.5年
$^{65}\text{Zn} - ^{65}\text{Cu}$	硝酸塩	245日	$\gamma$ -1.1	$1 \times 10^{-3}$	
$^{95}\text{Zr} - ^{95}\text{Nb}$	硝酸塩	65日	$\beta$ -0.4( $\gamma$ -0.8)	$6 \times 10^{-4}$	4.0%-200日
核分裂生成物(F.P.)	硝酸塩				100%

注：最大エネルギーのうち( )内に示すものは娘核種のもの

最終処分に関連して問題となる物理・化学、生物学的な挙動、放射線生物学的な影響という観点からそれぞれの特質をみると、 $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{137}\text{Cs}$  は環境水中では多くがイオンとして存在して比較的吸着や濃縮を起こしにくい、半減期が長いために環境水中では保存されやすい成分であり、生物体においては硬組織、筋肉組織などに蓄積され放射線生物学的にも影響度の高い核種である。Hunter と Ballouの図<sup>7)</sup>(図3-1)によれば、核分裂生成物の放射能は30年後の時点ではその50%が $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$ と $^{137}\text{Cs} - ^{137}\text{Ba}$ とによって占められ、以後は $^{137}\text{Cs} - ^{137}\text{Ba}$ の占める割合が増加し、数百年後には全放射能のほとんどを占めるに至る。したがって、核燃料再処理によって生じる放射性廃棄物中の核種については、処分後の長期にわたって $^{90}\text{Sr}$ と $^{137}\text{Cs}$ との挙動が最も問題となる。

$^{106}\text{Ru}$ や $^{95}\text{Zr}$ は $^{90}\text{Sr}$ や $^{137}\text{Cs}$ と異なり、環境水中において濃縮され局在する可能性のある放射性核種であり、物理化学的挙動が複雑である。とくに $^{106}\text{Ru}$ は多くの酸化状態で存在でき、再処理廃液のような強硝酸性液中では錯塩として存在するものが多く、それぞれの化学形状に従って環境での挙動が異なるものと推定されている。本実験では、廃棄物中にイオンとして存在する $^{106}\text{Ru}$ のみならず、錯塩として存在するものについてもセメント水和物への吸着性を検討するため、 $^{106}\text{RuCl}_3$ に

1.6 N 硝酸とブロム水を過剰に加えて酸化し、蒸発乾固したのち pH 約 3 の硝酸酸性液中に希釈するという方法によって硝酸鉛塩を含む液を調製した。

$^{60}\text{Co}$  や  $^{65}\text{Zn}$  は原子炉一次冷却水中に放射化生成物として生じてくるものであり、冷却水精製のためのイオン交換剤に蓄積され、とくに半減期の長い  $^{60}\text{Co}$  は処分後の挙動が問題となる。

これらのほか核分裂生成物もとりあげたが、これらの核種は塩酸、あるいは硝酸によって pH 約 3 に調整した蒸留水中に希釈し、これから適量を採取して実験に供した。以下ではこれらを放射性核種の原因と呼ぶ。

## 2) 担体および塩類

放射性廃液のうち放射能強度のもっとも高いものは核燃料再処理によって生じる一次抽出後の廃液であるが、これに含まれる放射性核種の濃度も燃料の照射条件、冷却期間、処理法などによって異なる。いま一例として、2500MWD/t の照射条件で 90 日冷却後の燃料 1 トンを Purex 法によって再処理した場合に、廃液 450 l が生じるとすると、廃液中の代表的な放射性核種の放射能強度およびこれから算出した化学的濃度は表 3-2 に示すような値となる。こうした例を参考として、

表 3-2 再処理廃液の放射能強度と放射性核種の化学的濃度

放射性核種	放射能強度 (Ci/L)	化学濃度 (M/L)
$^{90}\text{Sr}$	23	$1.8 \times 10^{-3}$
$^{137}\text{Cs}$	20	$1.5 \times 10^{-3}$
$^{106}\text{Ru}$	7.2	$2.0 \times 10^{-4}$
$^{144}\text{Ce}$	700	$1.5 \times 10^{-3}$

本章における実験では担体濃度の最大値として

$10^{-3}\text{M/L}$  を採用し、担体はすべて塩化物を用いた。

共存塩としては、Na, Ca, Al, Fe の硝酸塩をとりあげこれらの溶解度を考慮して濃度は  $0.002 \sim 0.2\text{M/L}$  とした。

## 3) 実験操作

100ml の水道水と担体あるいは塩を含む溶液

100ml とに放射性核種の原因 2ml を加え、マグ

ネチックスターラーによって攪拌したのち 1ml を 2 個の測定試料皿に採取した。ついで所定量のポルトランドセメントを加え、5 分間急速攪拌したのち 10 分間緩速攪拌し、約 1 時間静置してから上澄液 1ml を 2 個の試料皿に採取した。ただし、塩の共存するセメントミルクは分散系が安定となって上澄液の得られないものが生じたため、上層液の適量を東洋ろ紙 No. 5B でろ過し、ろ液の 1ml を採取した。

さらにセメント添加前後の測定試料の放射線の自己吸収に関する条件を等しくするため、active run と同一濃度のセメントミルク（放射性核種を含まない）を調整し、これらの上澄液 1ml をセメント添加前の測定試料に加え、また幾何学的条件を同一にするためセメント添加後の測定試料には水道水 1ml を加えた。これらは蒸発乾固したのち、 $^{90}\text{Sr}$  の場合は放射平衡に達するのを待って 2 週間後に、逆同時式 gas flow counter (Aloka TDC-4) によって測定した。

また放射性核種を含まないセメントミルクを用い、上澄液 pH の測定を行なった。なお除去実験に用いた放射性核種のおよその初期濃度は表 3-3 に示す通りである。

表 3-3 セメント添加による放射性核種の除去率と D.F.

セメント濃度 (g/l)		1	5	20	80	備考: R.I.
pH		10.5	11.5	12.1	12.3	初期濃度 (cpm/ml)
放射性核種	$^{137}\text{Cs}$	0.0 (1.00)	2.9 (1.03)	0.3 (1.00)	3.7 (1.04)	$2.1 \times 10^2$
	$^{90}\text{Sr}$	18.5 (1.30)	16.5 (1.19)	20.5 (1.26)	23.0 (1.29)	$2.6 \times 10^3$
	$^{60}\text{Co}$	94.3 (17.6)	98.9 (94.8)	99.7 (33.6)	99.6 (221)	$6.2 \times 10^3$
	$^{65}\text{Zn}$	91.9 (12.4)	99.2 (12.2)	99.9 (1243)	99.7 (325)	$1.6 \times 10^3$
	$^{95}\text{Zr}$	98.6 (285)	99.8 (43.4)	99.9 (1266)	99.9 (1843)	$2.8 \times 10^4$
	$^{144}\text{Ce}$	94.4 (17.8)	98.3 (59.8)	99.6 (272)	99.5 (206)	$6.6 \times 10^2$
	$^{106}\text{Ru}$	48.0 (1.92)	58.8 (2.43)	80.3 (50.7)	92.6 (13.6)	$1.7 \times 10^4$
	$^{106}\text{Ru}^*$	67.6 (3.09)	74.0 (3.84)	79.2 (4.62)	85.9 (7.08)	$1.1 \times 10^4$
F.P.		67.0 (2.87)	80.2 (5.04)	82.9 (5.83)	82.2 (5.60)	$6.4 \times 10^2$

\* 硝酸錯塩、( )内は D.F.

#### 4) 実験結果および考察

##### (i) セメント水和物による放射性核種の吸着除去

表 3-3、図 3-2 に示す結果によれば、 $^{137}\text{Cs}$  はセメント成分水和物に対する交換吸着性が全く認められない。 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$  などアルカリ金属イオンが pH の広い範囲でイオンとして存在しうるとはよく知られた事実である。一方、セメント製造にはシリカ、アルミナ原料として粘土鉱物（粘土、頁岩、軟珪石等）が用いられているが、焼成時に起こる他種原料（石灰石、酸化鉄原料等）との熔融反応によって粘土鉱物としての物理化学的性能が失われるためか、イオンとして存在する Cs の選択的交換吸着は生じていない。

$^{90}\text{Sr}$  のセメント成分による除去率も低く、セメント濃度が 1 g/l で約 19 % であるが、セメント濃度の増加にしたがって除去率はわずかに増加し、80 g/l では 23 % となっている。セメントを水に添加すると、当初はセメント中の可溶成分と不溶成分との懸濁系であるが、攪拌時間の経過とともに微少の結晶が成長し、次第にセメントブロックとも言える水和物結晶が相当量生成される。この結晶は、組成鉱物である珪酸 3 石灰、珪酸 2 石灰、アルミン鉄酸 4 石灰などの水和物や石こう、水酸

化石灰などが水和の進行とともに結合成長して生じるものと見られるが、 $^{90}\text{Sr}$ の一部は、水和物結晶生成の過程でCaと同形置換の形で除去されるものと推定される。セメントミルク中には、遊離石灰が水和して生じる $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が飽和に近い濃度で存在する。したがって攪拌中に炭酸ガスを吸収して生じる $\text{CaCO}_3$ との共沈によって一部の $^{90}\text{Sr}$ が除去されることも否定できないが、全体の除去量のうちに占める割合は小さいと考えられる。いずれにせよ、セメントミルク中では液相中でもCaイオンが圧倒的に多量で、いわば同位体希釈されており、本実験で検討した範囲のセメント濃度では除去量は少ない。しかし、さらにセメント濃度を増加させる場合、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶解度積は比較的小さいからCaイオンは容易に飽和濃度に達し、不溶物の状態でセメント水和物結晶中へ移行するCaの量が相対的に増加するから、それとともに液相中の $^{90}\text{Sr}$ が固相に固定される割合も増加するものと推定される。この推定はセメント固化体からの $^{90}\text{Sr}$ の溶出実験と解析結果によっても裏付けられたが、これらについては次節において述べる。

$^{95}\text{Zr}$ 、 $^{60}\text{Co}$ 、 $^{65}\text{Zn}$ 、 $^{144}\text{Ce}$ に対してはセメント濃度 $80\text{ g/l}$ で $99.5\sim 99.9\%$ の高い除去率が得られている。これらの元素はアルカリ側で難溶性の水酸化物を生じるものであり、セメントミルク中では水酸化物コロイドの形でセメント水和物と共沈するものと推定される。 $\text{Zn}$ は一般に強アルカリ側では可溶性の亜鉛酸塩を形成するが、本実験の場合 $\text{pH} 12.3$ のセメントミルク中において除去率は高く、ほとんどが沈殿固相へ移行している。

$^{106}\text{Ru}$ の場合は除去率がセメント濃度によって最も影響され、 $1\text{ g/l}$ で $4.8\%$ 、 $80\text{ g/l}$ で $9.3\%$ となっており、後者の除去率は $^{60}\text{Co}$ 、 $^{65}\text{Zn}$ 、 $^{144}\text{Ce}$ の場合に比べて幾分低い。しかし、セメント濃度による除去率の変化からみて、実際のセメント固化処理時のセメント濃度のもとでは、なおまた固相への移行の増加が期待できる。実験に用いた $^{106}\text{Ru}$ は主として3価の酸化状態を示す塩化物と考えられるが、Ruは白金族元素のうちでも2～8価のもっとも多い酸化状態で存在することのできる元素であり、 $^{106}\text{RuCl}_3$ の塩酸酸性溶液のなかには $\text{RuCl}_3$ やchlorohydroxyl chloro complexなども含まれる<sup>8)</sup>といわれる。これらの詳細な化学的挙動は不明であるが、アルカリ性のセメントミルク中では多くが水酸化物コロイドとしてセメント水和物と共沈除去されているものと考えられる。

$^{106}\text{Ru}$ の硝酸錯塩は、セメント濃度 $20\sim 80\text{ g/l}$ の範囲では $^{106}\text{RuCl}_3$ よりも除去率が低いが、 $5\text{ g/l}$ 以下の濃度では逆に高くなる。核分裂生成物として生じるRuは、再処理工程の初期段階では $\text{RuO}_4$ として存在するが、核分裂生成物の抽出工程ではnitrosylruthenium( $\text{RuNO}$ ) complexに変化する<sup>9)</sup>。Brown<sup>10)</sup>によればnitro complexの一般形は $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_x(\text{NO}_3)_y(\text{OH})_{3-x-y}(\text{H}_2\text{O})_2]$ 、 $x=1$ であり、nitrate complexの一般形は $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_2]$ 、 $x+y+z=7$ である。またこれらの安定性は前者の方がより高い。Fletcher<sup>11)</sup>らも再処理工程におけるRuの化学形の変化を追跡しているが、硝酸酸性廃液中に

は11種の nitro complexが存在するという。本実験では $^{106}\text{RuCl}_3$ を $\text{HNO}_3$ と $\text{Br}_2$ によって酸化し、さらに $\text{HNO}_3$ 溶液に希配しており、したがって種々の化学形の硝酸錯塩が形成されているとみられる。セメントミルク中におけるこれらの化学形態は明らかでないが、 $\text{RuCl}_3$ とは幾分異なった挙動をしていることが注目される。

F.P. はセメント濃度 $5 \sim 80 \text{ g/l}$ の範囲で $80 \sim 83\%$ の除去率であり、 $1 \text{ g/l}$ では $67\%$ に低下する。実験に用いたF.P.は約2年の冷却期間後のものであり、Hunter—Ballowの図<sup>7)</sup>によれば $^{144}\text{Ce} - ^{144}\text{Pr}$ 、 $^{147}\text{Pm}$ が主成分で、 $^{137}\text{Cs} - ^{137}\text{Ba}$ 、 $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$ 、 $^{106}\text{Ru} - ^{106}\text{Rh}$ などをも含むものである。上記の除去率は、これらの核種の含有量比が変化すれば、すなわち冷却期間が異なれば当然変化する。冷却期間が長くなれば $^{137}\text{Cs} - ^{137}\text{Ba}$ 、 $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$ の占める割合が増大し、したがって除去率も低下する。

## (ii) 担体、塩の共存の影響

表3—4に示す結果によれば、 $10^{-3} \text{ M/l}$ の濃度で担体が共存しても $^{60}\text{Co}$ 、 $^{65}\text{Zn}$ 、 $^{106}\text{Ru}$ 、 $^{144}\text{Ce}$

表3—4 セメントミルク中放射性核種の吸着除去に対する担体の影響

放射性核種		$^{60}\text{Co}$	$^{65}\text{Zn}$	$^{106}\text{Ru}$	$^{144}\text{Ce}$	$^{90}\text{Sr}$
担体		$\text{CoCl}_2$	$\text{ZnCl}_2$	$\text{RuCl}_3$	$\text{CeCl}_3$	$\text{SrCl}_2$
除去率	担体共存	99.9	99.6	96.0	99.9	21.9
	無担体※	99.6	99.7	92.6	99.5	23.0

注：担体濃度 $10^{-3} \text{ M/l}$ 、セメント濃度 $8 \text{ g/100ml}$ 、※表3—3より。

についてはセメント水和物に対する吸着性が低下することはない、 $^{65}\text{Zn}$ を除けば除去率がわずかながら増加している。この事実は、これらの核種の除去がセメント水和物との混晶生成、イオン交換、イオン状態での表面吸着などにより行なわれるのではなく、水酸化物コロイド生成による共沈であることを裏づけるものである。したがって、低濃度であっても担体が共存する場合には除去率が向上する。

$^{90}\text{Sr}$ の場合はわずかに除去率が低下しているが、 $^{90}\text{Sr}$ がセメント水和物との混晶生成によって除去されれば考えれば理解できる。しかしセメントミルク中には少なくとも $10^{-2} \text{ M/l}$ 以上のCaのほか微量のSrも含まれるから、 $10^{-3} \text{ M/l}$ の担体濃度では除去が阻害される割合は小さい。

表3—5にはセメントミルク中に塩が共存する場合の放射性核種の除去率を示す。 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{NaNO}_3$ の水溶液はほぼ中性であるが、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ などは酸性塩であるため、セメント濃度が $80 \text{ g/l}$ であっても塩濃度が $0.2 \text{ M/l}$ になると水溶液のpHが $3 \sim 4$ に低下する。このためCeを除くそれぞれの核種について塩濃度が $0.2 \text{ M/l}$ の場合には、イオン状態で存在する核種の割合が多くなり、セメント水和物との共沈は達成され難い。一方、塩濃度が $0.02$ 、 $0.002 \text{ M/l}$ の場合、また $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{NaNO}_3$ の場合にはpHの変化は小さく、塩が共存しない場合に比べて除去率の

表 3—5 セメントミルク中放射性核種の吸着除去に対する共存塩の影響

塩	濃度 (M/L)	pH	除 去 率 (%)				
			Cs	Co	Cs	Zn	F.P.
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.2	11.85	0	99.0	99.1	98.5	82.3
	0.02	12.18	0	98.4	99.2	99.9	92.5
	0.002	12.33	0	97.7	99.9	98.4	87.7
	0	12.25	0	99.1	99.3	96.9	91.4
NaNO <sub>3</sub>	0.2	12.25	0	98.7	89.1	97.3	84.3
	0.02	12.28	0	98.0	93.5	98.0	83.3
	0.002	12.30	0	96.4	93.7	97.8	87.5
	0	12.25	0	98.6	99.0	96.4	91.5
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.2	3.15	0	70.1	14.5	7.0	31.5
	0.02	12.00	0	99.0	94.5	98.0	90.1
	0.002	12.31	0	99.5	88.9	97.9	88.1
	0	12.25	0	99.6	99.3	98.3	91.0
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.2	4.20	0	94.0	80.0	98.0	18.3
	0.02	11.85	0	98.3	99.6	97.3	83.9
	0.002	12.10	0	99.0	99.4	98.5	93.1
	0	12.25	0	99.0	99.3	97.5	91.3

変化も少ない。したがって塩が共存する場合でも、液相の pH が高い領域に維持されればセメント水和物に対する <sup>60</sup>Co、<sup>65</sup>Zn、<sup>106</sup>Ru、<sup>144</sup>Ce などの吸着性は阻害されない。

### 2—1—3 セメントミルク液相における放射性核種のコロイド的挙動

前小節の実験結果によれば、セメント水和物による多くの放射性核種の除去には放射性核種のコロイド的性質が重要な役割を果たしていると考えられる。コロイド形成の有無、コロイド粒子の吸着性や大きさは、セメント固化体からの放射性核種の溶出、とくに表面からの溶脱や内部間隙での mobility を支配する因子であり、こうした観点からここではセメントミルク液相における放射性核種の形態やその性質について、さらに実験的に検討を加えた。それに先立ち、セメントミルク液相の主要部分である Ca(OH)<sub>2</sub> の濃度、pH、アルカリ度などの測定も行なった。

#### 1) 実験方法

##### (i) セメントミルク液相の化学的特性に関する実験

純水 100 ml にセメント 0.1～80 g を加え、じゅうぶん攪拌したのち上澄液 20 ml を採取し、フェノールフタレインを指示薬として  $\frac{1}{40}$ N-HCl で滴定してフェノールフタレインアルカリ度 (P-アルカリ度) を求めた。また別に上澄液 10 ml を採取し、これに中和量に相当する  $\frac{1}{40}$ N-HCl をビュレットによって注加したのち  $\frac{1}{50}$ M-EDTA を用い、硬度滴定法によって Ca の濃度を測定した。一部のセメントミルクの上澄液は、東洋ろ紙 No. 5B でろ過したのち同様に硬度を測定した。また同時にセメントミルク上澄液の pH も測定した。

## (ii) ろ紙による吸着除去実験

セメント濃度  $200 \text{ g/l}$  のセメントミルクを東洋ろ紙 No. 5C によってろ過し、ろ過液(以下、セメントミルクろ過液という)  $100 \text{ ml}$  に放射性核種を添加して5分間攪拌したのちそれぞれ No. 5A (平均孔径  $7 \mu$ )、No. 5B ( $4 \mu$ )、No. 5C ( $1 \mu$ ) によりただちにろ過し、ろ過前後の放射性核種の濃度から除去率を求めた。測定試料の調製、測定法は前小節で述べた通りである。

また  $0.01 \text{ N}$  の  $\text{NaOH}$  溶液  $50 \text{ ml}$  に核種を加え、同様な操作によってろ紙 No. 5B でろ過し、ろ過前後の溶液の放射能強度から吸着率を求めた。なお東洋ろ紙の平均孔径については石橋、西脇等が異なった値を示しているが、本論文で示す値は製造元によるものである。

さらに、セメントミルクのろ過液  $100 \text{ ml}$  に核種を加え、ついで  $12 \text{ N}$ 、あるいは  $1 \text{ N}$  の  $\text{HCl}$  をビュレットを用いて滴下して  $\text{pH}$  を変化せしめ、各  $\text{pH}$  において溶液の一部をろ紙 No. 5C でろ過して除去率を求めた。 $\text{HCl}$  滴下量は  $\text{pH}$  約2に至るまでで  $1 \text{ ml}$  程度であり、量的な影響は無視した。なおセメントミルクろ過液の初期の放射能強度はそれぞれ実験結果(表3-6, 7)と共に示す。

## 2) 実験結果および考察

### (i) セメントミルク液相の $\text{Ca}^{2+}$ 濃度、アルカリ度、 $\text{pH}$

セメントにもっとも多く含まれる成分は  $\text{CaO}$  であり、ポルトランドセメントの場合その含有率は  $63.5 \sim 65.4 \%$  にも達する。セメントと水とを練り混ぜると、ほとんどの  $\text{CaO}$  はセメント成分の水和反応に参与してセメント水合物の組成成分となるが、一部は遊離  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  として液相に残留する。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の溶解度積は比較的小さく  $5.5 \times 10^{-6}$  程度であるので、セメントペースト液相やその硬化体、モルタル、コンクリートなどの間隙水中には飽和ないし過飽和の濃度で存在し、その濃度に応じた  $\text{pH}$  状態となっている。

図3-3によれば、セメントミルクの濃度が増加するにつれ上澄液の  $\text{Ca}$  濃度は増加するが、 $1 \text{ g/l}$  で  $0.0023 \text{ M/L}$  でありセメント濃度が  $500 \sim 800$  倍、すなわち  $500 \sim 800 \text{ g/l}$  (水・セメント比にして  $200 \sim 125\%$ ) となっても約20倍の  $\text{Ca}^{2+}$  濃度、すなわち  $0.048 \sim 0.054 \text{ M/L}$  となるにすぎない。

なお硬度滴定法によれば  $\text{Ca}^{2+}$  とともに  $\text{Mg}^{2+}$  も同時に測定されるが、セメント中の  $\text{MgO}$  は  $0.9 \sim 2.6 \%$  であって  $\text{CaO}$  に比べてきわめて少なく、また  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  の溶解度積も  $2 \times 10^{-11}$  程度であるので  $\text{Mg}^{2+}$  の濃度は無視できる。 $800 \text{ g/l}$  以上のセメント濃度のもとでも  $\text{Ca}^{2+}$  濃度はなお増加する傾向にあるが、これ以上のセメント濃度ではセメントペーストの状態となり、実験操作が困難となる。一方セメントミルク上澄液をろ紙 No. 5B でろ過したもの  $\text{Ca}^{2+}$  濃度は、セメント濃度が約  $200 \text{ g/l}$  でほぼ平衡に達し、 $0.023 \sim 0.026 \text{ M/L}$  の濃度となっている。 $20^\circ \text{C}$  における  $\text{CaO}$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の溶解度から  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の飽和濃度を求めると  $0.023 \text{ M/L}$  となるが、実測値もこれによく一致しており、したが



ってセメント濃度 200g/l 以上のセメントミルク液相では  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  は飽和に達しているとみてよい。また上澄液には微粒子状の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  や  $\text{CaCO}_3$  が含まれるため、ろ過液よりも Ca 濃度が高く測定されると考えられる。

上澄液の P-アルカリ度もセメント濃度とともに増大するが、HCl と反応可能なアルカリ成分の総規定濃度に換算してみると、セメント濃度 500~800 g/l では 0.042~0.054N となり、上澄液の  $\text{Ca}^{2+}$  濃度とよく一致する。したがってセメントミルクの液相のアルカリ成分を形成するカチオンは  $\text{Ca}^{2+}$  と考えてよい。

pH はセメント濃度が 1g/l であっても 11.7 という高い値であり、アルカリ剤としてのセメントの特質を示す。飽和状態では 12.5~12.7 の値を示す。

#### (ii) セメントミルク液相の放射性核種のろ紙による捕集

表 3-6 に示す結果によれば、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  が飽和濃度で存在し pH 12.5 の高いアルカリ性を示す

表 3-6 セメントミルクろ過液中放射性核種のろ紙による捕集率および分画捕集率

ろ紙 (東洋ろ紙)	除 去 率 (%)					
	$^{60}\text{Co}$	$^{65}\text{Zn}$	$^{144}\text{Ce}$	$^{106}\text{Ru}$	$^{90}\text{Sr}$	F.P.
No.5 A (7 $\mu$ )	85.2	46.7	60.4	50.0	8.4	57.5
No.5 B (4 $\mu$ )	92.8	74.2	81.5	68.7	8.2	71.3
No.5 C (1 $\mu$ )	95.6	90.7	89.3	77.5	8.4	76.0
粒 径	分 画 捕 集 率 (%)					
~ 1 $\mu$	4.4	9.3	10.7	22.5	91.6	24.0
1 $\mu$ ~ 4 $\mu$	2.8	16.5	7.8	8.8	—	4.7
4 $\mu$ ~ 7 $\mu$	7.6	27.5	21.1	18.7	—	13.8
7 $\mu$ ~	85.2	46.7	60.4	50.0	8.4	57.5
備考: R.I 初期濃度 (cpm/ml)	$8.4 \times 10^3$	$7.4 \times 10^2$	$1.1 \times 10^3$	$2.4 \times 10^4$	$4.8 \times 10^3$	$1.0 \times 10^3$

セメントミルクろ過液中の  $^{60}\text{Co}$  は、平均孔径 7  $\mu$  のろ紙 No.5 A によって 85% が、他の核種については  $^{144}\text{Ce} > \text{F.P.} > ^{106}\text{Ru} > ^{65}\text{Zn}$  の値で 60~47% が除去されている。また平均孔径 1  $\mu$  のろ紙 No.5 C についてみれば  $^{60}\text{Co} > ^{65}\text{Zn} > ^{144}\text{Ce}$  の順で 96~89% が、 $^{106}\text{Ru}$ 、F.P. は約 77% が除去されており、1  $\mu$  以下の粒子としてこのろ紙を通過するものはきわめて少ない。セメントミルクのろ過液がろ紙 No.5 C によってろ過されたものであるにもかかわらず、No.5 C とさらに平均孔径の大きい No.5 B、A によって添加した放射性核種の多くがろ別除去されている事実から判断すると、セメントミルクろ過液中では、微小なセメント水和物粒子が時間とともに凝集あるいは結晶化によって成長しており、ろ過液中で形成される上記の放射性核種のコロイドは、吸着コロイドとして急速に粗大粒子表面へ移行するものと考えられる。吸着や凝集の核物質となる異種のコロイドが少ない場合は、表 3-7 に示すように、液がアルカリ性であつてもろ紙 No.5 B による捕集率は数%ないし

は最大10数%であり、大部分は4 $\mu$ 以下のコロイド粒子としてろ紙を通過する。いずれにしても、

表3-7 NaOH溶液(0.01N)中放射性核種のろ紙(No.5B)による捕集率

放 射 性 核 種	$^{60}\text{Co}$	$^{65}\text{Zn}$	$^{144}\text{Ce}$	$^{106}\text{Ru}$
捕 集 率 (%)	4.1	11.2	3.8	1.5
備考: R.I.初期濃度(cpm/ml)	$2.0 \times 10^3$	$2.3 \times 10^2$	$2.7 \times 10^2$	$2.5 \times 10^3$

セメント成分が飽和状態で存在する液相では、 $^{60}\text{Co}$ 、 $^{65}\text{Zn}$ 、 $^{144}\text{Ce}$ 、 $^{106}\text{Ru}$ などは自由なイオン状もしくは真のコロイド状では存在し難く、吸着コロイドや擬コロイドとして粗大粒子に成長する。したがってセメント固化体中にあるこれらの核種は、セメント水和物結晶と物理化学的に結びついたものもあるとのこと、内部の間隙水中に存在することがあってもそれはきわめて移動性に乏しいことが推定される。こうした場合、固化体中の放射性核種が外部へ溶出する速度は、固化体表面における溶離の速度に支配されるであろう。

$^{90}\text{Sr}$ はろ紙No.5A、B、Cによって約8%が捕集されているが、混合攪拌、ろ過操作中に生じる $\text{CaCO}_3$ あるいはセメント水和物結晶との混晶生成などによるものと考えられる。

つぎに、セメントミルクろ過液に含まれる $^{60}\text{Co}$ 、 $^{144}\text{Ce}$ 、 $^{106}\text{Ru}$ 、F.P.のろ紙No.5Cによる捕集率が、pHによって変化する様子を図3-4に示す。 $^{144}\text{Ce}$ はpH8~9以上でほとんどが1 $\mu$ 以上のセメント水和物粒子に吸着して存在することが明らかである。F.P.もすでに述べたように $^{144}\text{Ce}$ の含有率が大きいいためか、 $^{144}\text{Ce}$ と同様なpH領域で捕集率が安定している。しかし、これらもpHが5以下になるとイオン状に変化する割合が大となる。 $^{60}\text{Co}$ 、 $^{106}\text{Ru}$ などはpHの減少にともなって捕集率が漸減し、 $^{144}\text{Ce}$ やF.P.の場合とは異なった変化を示す。

一般に放射性核種のコロイド粒子は低いpH領域では存在しえないが、あるpH領域で水酸化物コロイドとして存在しても、これの他種粒子への吸着性はさらに微妙なpH変化にともなって変化することが確かめられている。これは、コロイド自身や吸着の対象となる粒子の電荷がpHによって変化するためであるといわれる。したがってセメントミルクのろ過液のように、放射性核種のコロイド以外に多種多様の凝集コロイド、結晶粒子を含む場合には、放射性核種の物理化学的な形態はこれら他種粒子の消長によってはもちろんのこと、他種粒子の界面電気化学的な性状変化によっても大きく支配されているものと考えられる。

## 2-2 化学処理沈殿物に含まれる $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ のセメントミルク中における安定性

### 2-2-1 緒 言

前小節における実験結果によれば、放射性廃棄物処分の観点から重要視される放射性核種のうちで

も  $^{60}\text{Co}$ 、 $^{95}\text{Zr}$ 、 $^{106}\text{Ru}$ 、 $^{144}\text{Ce}$ 、 $^{65}\text{Zn}$  など多くの核種は、これらが化学処理によって生成されるスラッジやイオン交換体などの固相に含まれる場合はもちろんのこと、廃液中にイオンとして存在しても、セメントと混合固化されることによってほとんどがセメントペースト固相に強固に固定されると考えられる。

一方、固化以前にイオンとして存在する  $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{137}\text{Cs}$  については、前者はセメント水和物との結合性が低く後者は全く無いといってよく、いずれもセメント固化体中では移動性の高い化学形態で存在すると予想される。したがって単に減容処理を施した濃縮廃液などを固化の対象とする場合にはイオンとして存在する  $^{90}\text{Sr}$  や  $^{137}\text{Cs}$  は、薬剤による化学処理やイオン交換処理によって固相に固定したのちにセメント固化するか、あるいは固化の段階で同様な目的の処理を施すことが望まれる。しかし、セメントは多成分組成の高アルカリ剤であるので、前処理によって固相に固定された  $^{90}\text{Sr}$  や  $^{137}\text{Cs}$  が、セメントと混合されることによって再びイオン状に復帰する可能性があり、また固化の段階で固定処理を行なうとしてもセメント成分の妨害作用が問題となる。

また、中ないし低レベル廃液の化学処理やイオン交換処理によって生成されるスラッジや使用済イオン交換体をセメント固化する場合にも、同様な理由によって固相にある  $^{90}\text{Sr}$  や  $^{137}\text{Cs}$  の安定性に対するセメント成分の影響が問題となる。

こうした問題のうち、本小節ではまず化学処理によって沈殿固相に移行した  $^{90}\text{Sr}$  や  $^{137}\text{Cs}$  がセメントミルク中で示す挙動を実験的に検討し、セメント固化体内における安定性について考察を加えるとともに、セメント固化の前処理として化学処理を施すことの可否についても若干実験的に検討した。

2-2-2 水酸化物沈殿、炭酸塩沈殿および磷酸塩沈殿法によって生成された沈殿物中の  $^{90}\text{Sr}$  の安定性

#### 1) $^{90}\text{Sr}$ の沈殿除去法について 1)

廃液中 Sr の除去法としては、イオン交換処理法を別とすれば、水酸化物沈殿法や炭酸塩、磷酸塩沈殿法などが代表的なものである。水酸化物沈殿法は多価金属の酸性塩が加水分解して生じる難溶性の水酸化物の凝集沈殿のさいに放射性核種を吸着、あるいは共沈させるものであり、炭酸塩沈殿法や磷酸塩法に比べると Sr の除去性は低い。炭酸塩沈殿法は硬水の軟化のため浄水処理において用いられている方法と本質的に同じであり、通常は Ca イオン共存のもとで炭酸ナトリウムを添加して難溶性の炭酸カルシウムを生成させ、その結晶構造中に Sr をとりこむ混晶形成作用を利用する方法である。磷酸塩沈殿法は難溶性の磷酸カルシウムや磷酸鉄の生成の際に放射性核種を吸着、混晶生成によって除去するもので、Sr に対しては炭酸塩沈殿法と同様に高い除去率を得ることができる。

ここでは水酸化アルミニウム、水酸化第 2 鉄、炭酸カルシウム、磷酸カルシウムおよび硫酸カル

シウムなどによる沈殿法によって、水道水や合成濃縮廃液中の $^{90}\text{Sr}$ を除去するとともに沈殿物を含む溶液にセメントを添加し、 $^{90}\text{Sr}$ の脱着あるいは溶離の有無やその程度を調べた。

## 2) 実験方法

### (i) 水酸化物沈殿についての実験

濃度を $0.002\sim 0.2\text{M/L}$ とした $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ あるいは $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ の溶液 $50\text{ml}$ をポリエチレンビーカーにとり、これらに $^{90}\text{Sr}$ を含む原液 $1\text{ml}$ を加え、攪拌後に $1\text{ml}$ を2個の試料皿に採取するとともに試料にセメントミルクろ過液(前小節参照) $1\text{ml}$ を加えた。ついでマグネチックスターラーによって攪拌しながら $\text{NaOH}$ 結晶を直接投入し、さらに $\text{NaOH}$ 溶液をビュレットによって滴下して水酸化物を生ぜしめるとともに $\text{pH}$ を $7.5\sim 10$ に調整した。その後5分間急速攪拌を、10分間緩速攪拌をし、攪拌状態で $5\text{ml}$ を採取して、ろ紙 $\text{No.5B}$ によってろ過するとともにろ液から試料を採取し、試料にはセメントミルクろ過液を加えた。

つづいてビーカーにセメント $10\text{g}$ を添加し、5分間急速攪拌したのちこれらをろ紙 $\text{No.5B}$ でろ過し、ろ液から試料を採取するとともに試料には $^{90}\text{Sr}$ を添加する前の塩溶液 $1\text{ml}$ を加えた。試料にセメントミルクろ過液あるいは塩溶液を加える操作は、測定時の吸収に関する条件の差異を最小限に止めるためのものである。

測定試料は蒸発乾固し、2週間後にガスフローカウンターによって測定してセメント添加前後の除去率 $R_1$ 、 $R_2$ (%)を求め、これらにもとづき、セメント添加によって水酸化物から脱着した $^{90}\text{Sr}$ の割合 $R_3$ (%)を $R_3 = (1 - R_2/R_1) \times 100$ として算出した。なお $\text{pH}$ 調整のための $\text{NaOH}$ の添加による液量変動はcold runによって調べ、除去率算定の際にはこの値を用いて放射能測定値を補正した。

セメントの添加量は、前小節における実験結果にもとづき、セメントミルク液相の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ がほぼ飽和濃度に達する量として決定した。

なお除去前の $^{90}\text{Sr}$ の放射能強度は、最低の場合に $1.1 \times 10^4 \text{cpm/ml}$ であった。

### (ii) 炭酸カルシウム、磷酸カルシウム、硫酸カルシウム沈殿についての実験

$^{90}\text{Sr}$ を含む $0.1\text{N}-\text{CaCl}_2$ 溶液( $^{90}\text{Sr}: 2.4 \times 10^4 \text{cpm/ml}$ ) $50\text{ml}$ を数個のビーカーにとり、一部のものには担体として $0.01\text{N}$ の $\text{SrCl}_2$ 溶液 $1\text{ml}$ を加えてから、 $4\text{N}$ の $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ を $1.5\text{ml}$ あるいは $3.0\text{ml}$ 加え、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 添加液にはさらに $\text{NaOH}$ 溶液を少量滴下して $\text{pH}$ を調整した。これらを10分間攪拌して沈殿物を生ぜしめ、攪拌状態で $5\text{ml}$ を採取してろ紙 $\text{No.5B}$ によりろ過し、ろ液から測定試料を採取するとともに、これにセメントミルクろ過液を加えた。ついでビーカーにセメント $10\sim 60\text{g}$ を添加し、5分および40分間攪拌後にろ紙 $\text{No.5B}$ によってろ過して測定試料を採取し、これには水道水を加えた。試料の放射能測定は(i)の場合と同様であり、試薬添加による液量変動も考慮して除去率を算出した。

### (iii) セメントミルク中 $^{90}\text{Sr}$ の炭酸カルシウムによる固定に関する実験

$^{90}\text{Sr}$  を含む水道水 ( $2.6 \times 10^4 \text{ cpm/ml}$ ) 50 ml にセメント 10 g を加えて急速攪拌したのち、4 N- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を 0.05~0.70 ml 添加し、5 分間急速攪拌、10 分間緩速攪拌してからろ紙 No. 5B でろ過した。また  $^{90}\text{Sr}$  を含む 0.04 N- $\text{CaCl}_2$  溶液およびセメントミルクろ過液 50 ml にも 4 N- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を添加し、上述と同様な操作によって  $^{90}\text{Sr}$  を除去した。

#### (iv) 合成濃縮廃液中 $^{90}\text{Sr}$ の挙動とセメント混合の影響に関する実験

Purex 法による再処理廃液を濃縮後中和して生じる廃液として、表 3-8 に示すような組成を有する合成濃縮廃液を調製した。これは前章表 2-10 に示す組成とほぼ同一であり、組成の由来、調製方法なども前章第 2 節において述べた通りである。

成 分	濃度 M
$\text{NaNO}_3$	5.5
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	0.8
$\text{Na}_3\text{PO}_4$	0.01
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	0.3
$\text{Al}(\text{OH})_3$	0.1
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	0.01

(重金屬は全て水酸化物として存在すると仮定)

合成廃液およびこれの希釈液 50 ml に  $^{90}\text{Sr}$  を含む原液 1 ml 加え、NaOH 溶液を数滴滴下して pH を約 9 に調整し、5 分間攪拌して混合状態のままで 5 ml を採取し、これをろ紙 No. 5C でろ過した。ついでセメント 9 g を添加し、5 分間攪拌してから一部をろ紙 No. 5C でろ過した。一方、 $^{90}\text{Sr}$  を含む原液は合成廃液およびその希釈液の上澄液によって 50 倍に希釈し、これと上述のろ過液の

放射能強度から除去率を算出した。また合成廃液 50 ml に  $^{90}\text{Sr}$  と共に 4 N および 0.4 N- $\text{CaCl}_2$  溶液 1 ml を添加したものについても、同様な操作によって除去率を求めた。

さらに合成廃液上澄液として 4 N- $\text{NaNO}_3$ 、1.5 N- $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、0.03 N- $\text{Na}_3\text{PO}_4$  溶液 (pH 11.2) を調製し、これの 50 ml に  $^{90}\text{Sr}$  および 0.1~4 N- $\text{CaCl}_2$  溶液 1 ml を、また一部のものにはさらに 0.01 N- $\text{SrCl}_2$  溶液 1 ml を加え、上述と同様な操作によって除去率を測定した。

### 3) 実験結果および考察

#### (i) 水酸化物沈殿中 $^{90}\text{Sr}$ の安定性

水酸化アルミニウムおよび水酸化第二鉄沈殿を用いた実験の結果をそれぞれ図 3-5、3-6 に示す。

$\text{Al}(\text{OH})_3$  による  $^{90}\text{Sr}$  の共沈除去率は  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  の場合に比べて小さく、 $1.96 \times 10^{-4} \sim 1.84 \times 10^{-2} \text{ M/L}$  の範囲で 30~73% を示すにすぎない。一般に水酸化物沈殿によってアルカリ土類金属を除去する場合には、pH を高くし水酸化物の表面電位を負に保つことが条件の一つとなるが、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  の場合はアルミン酸イオンとして溶解しやすいので、とくに pH 調整が問題となる。本実験では pH 7.5~9 の範囲に調整したが、部分的に溶解が生じている可能性は否定できない。

つぎにセメントを 200 g/l の濃度で加えると pH が 12.5 まで増大するとともに除去率は  $\text{Al}(\text{OH})_3$  のそれぞれの濃度において 10~15% 低下し、 $^{90}\text{Sr}$  の脱着ないしは  $\text{Al}(\text{OH})_3$  の溶解が生じることが認められる。 $^{90}\text{Sr}$  のみかけの脱着率は  $\text{Al}(\text{OH})_3$ /セメントの比の減少にともなって増

大し、 $(\text{Al}(\text{OH})_3\text{-M})/(\text{セメント}-\text{g})$ が $10^{-3}\sim 10^{-6}$ の範囲で13~35%である。しかし、セメント添加によってセメント水和物により共沈除去される $^{90}\text{Sr}$ もあるわけで、前小節の実験結果からその除去率を約20%と見込めば、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ スラッジから実質的に脱着する割合は最大100%となる。

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ による $^{90}\text{Sr}$ の除去率は、 $\text{pH}$  8~10、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 濃度  $1.96\times 10^{-4}\sim 1.84\times 10^{-2}\text{M/L}$ の範囲で92.4~99.94%を示す。しかし200 g/l濃度のセメントを添加することによって除去率は45~94%の範囲に低下し、見かけの脱着率は、 $(\text{Fe}(\text{OH})_3\text{-M})/(\text{セメント}-\text{g})$ が $10^{-3}$ から $10^{-6}$ まで減少するにともない7%から52%まで増加している。

水酸化物沈殿によるSrの除去機構は、Srが水酸化物コロイドやイオン状で吸着共沈されるものと考えられ、したがってまた共存するCaイオンや他種の陽イオン、また電価をもったセメント水和物コロイドなどが吸着性に影響を及ぼす。200 g/lのセメント濃度では $\text{Ca}(\text{OH})_2$ はほぼ飽和濃度に達していると考えられるが、こうした状態のもとで水酸化物/セメントの比が小さくなるにつれ脱着率が増大することからみて、実際のセメント固化体内では水酸化物中のSrの安定性はあまり高くないと推定される。Caが共存しない場合の水酸化物による除去率は $\text{Al}(\text{OH})_3$ と、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ とにおいて数10%の差がみられるが、一方、セメント添加物の脱着率にそれ程大きな差が生じていないことは注目される。

表3-9 水酸化第2鉄に吸着した $^{106}\text{Ru}$ のセメント  
ミルク中における安定性

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ 濃度 (M/L)	セメント添加前		セメント200 g/l添加後	
	除去率(%)	D.F.	除去率(%)	D.F.
$1.96\times 10^{-5}$	86.4	7.4	96.7	30.7
$1.93\times 10^{-4}$	78.9	4.7	96.7	30.1
$1.90\times 10^{-3}$	82.5	5.7	98.1	53.5
$1.84\times 10^{-2}$	92.0	12.5	99.3	146

表3-9には、 $^{106}\text{Ru}$ について同様な実験を行なった結果を示すが、 $^{106}\text{Ru}$ のコロイドの吸着性が高いために $\text{Fe}(\text{OH})_3$ からのみかけの脱着は起こらず、セメントを添加することによって除去率は10%前後増加している。

## (ii) 炭酸カルシウム、磷酸カルシウム、硫酸カルシウム沈殿中 $^{90}\text{Sr}$ の安定性

実験結果を3-10に示す。 $\text{CaCO}_3$ および $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の沈殿生成時に、混晶形成や内部吸着によってSrを除去する方法は、高い除去効率を得られる方法として放射性廃水処理に広く用いられている。いずれの場合にもアルカリ側に $\text{pH}$ 調整し、Caイオンに対し $\text{CO}_3$ や $\text{PO}_4$ イオンを過剰にすることが高い除去率を得るための操作条件であるが、本実験においては0.1Nの $\text{CaCl}_2$ に対し約1.2倍、2.3倍の規定濃度の $\text{Na}_2\text{CO}_3$ および $\text{Na}_3\text{PO}_4$ を用いることによって $\text{pH}$ はそれぞれ約11~12.5となり、また $^{90}\text{Sr}$ の除去率は98~99.9%で安定に除去が行なわれている。この除去率は同一当量の $\text{Fe}(\text{OH})_3$ による除去率とほぼ同じであり、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ の場合に比べて20%以上大きい。一方、同様な実験条件下で $\text{CaSO}_4$ 沈殿による $^{90}\text{Sr}$ の除去率は30%であって前2者による場合に比べてきわめて小さい。これは $\text{CaSO}_4$ の溶解度が比較的大きいためである。

表3-10  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{CaSO}_4$  スラッジおよびスラッジ中Srのセメントミルク中における安定性

試薬及び濃度			Sr担体濃度 (M/L)	セメント添加前			セメント200g/l添加後			
				pH	除去率(%)	D.F.	5分間攪拌		40分間攪拌	
							除去率(%)	D.F.	除去率(%)	D.F.
CaCl <sub>2</sub> 0.1N	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.116N	0	11.1	98.57	70.2	98.37 (0.2)	60.5	97.35 (0.2)	37.8
		0.116N	10 <sup>-3</sup>	11.1	97.60	4.17	—	—	84.47 (13.5)	6.4
		0.226N	0	11.3	98.56	69.5	99.93	145.7	99.92	130.3
	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.116N	0	12.2	98.34	60.1	97.70 (0.7)	43.5	97.95 (0.4)	48.8
		0.116N	10 <sup>-3</sup>	12.2	99.87	73.5	—	—	84.76 (15.1)	6.6
		0.226N	0	12.5	99.93	145.7	99.98	426.0	99.86	69.6
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.116N	0	11.1※	29.84	1.4	21.21 (28.2)	1.3	26.56 (11.0)	1.4
		0.226N	0	12.0※	30.42	1.4	35.95	1.6	34.65	1.8

( )内は脱着率 ※pH調整剤: NaOH

つぎに200g/lの濃度でセメントを加えた場合については、 $\text{CO}_3^{2-}$ および $\text{PO}_4^{3-}$ と $\text{Ca}^{2+}$ の当量濃度をそれぞれ0.116N、0.1Nとして生成せしめた沈殿結晶中の $^{90}\text{Sr}$ は、5～40分間の混合によってわずかに0.2～0.7%の液相に復帰するにすぎない。しかし $\text{CaSO}_4$ 沈殿結晶中の $^{90}\text{Sr}$ は11～28%が離脱している。一方、 $^{90}\text{Sr}$ の担体として $\text{SrCl}_2$ を加え、濃度を $2 \times 10^{-3}\text{N}$ とし、他は上記と同様な実験条件によって生成せしめた $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 結晶中の $^{90}\text{Sr}$ は、同一時間の攪拌後に14～15%が離脱していることが注目される。結晶中におけるCaとSrの安定性差があるためと考えられるが、もしこの推定が正しいものとすれば沈殿物中の $^{90}\text{Sr}$ の比放射能が高まるにつれ $^{90}\text{Sr}$ の安定性が低下することになる。しかしこの点については、実験数も少ないためさらに検討することが必要である。

以上の実験においては液相中の $\text{Ca}^{2+}$ 濃度が飽和に達していない可能性があるが、さらにこの影響を調べるため、上記と同様な方法によって生成せしめた炭酸塩沈殿を含む液に、さらに多量のセメントを添加して40分間攪拌し、除去率の変動を測定した。表3-11によれば、セメント濃度を

表3-11 炭酸カルシウム沈殿結晶中の $^{90}\text{Sr}$ の安定性に対するセメントミルク濃度の影響

試薬及び濃度	セメント濃度 (g/l)	水・セメント比 W/C(%)	除去率 (%)
	0	∞	98.09
CaCl <sub>2</sub> :0.1N	300	333	97.54
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> :0.116N	600	167	98.61
	1200	83	98.90

1200g/l(水・セメント比にして83%)まで増加させても炭酸塩中 $^{90}\text{Sr}$ の安定性が失われることはなく、

除去率は逆にわずかながら増加する傾向がみられる。これはセメント水和物との混晶形成によって除去される割合が増加するためと推定される。

$\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3$  や  $\text{CaSO}_4$  結晶から Sr が離脱する機構は、セメントから遊離する  $\text{Ca}^{++}$  との交換と考えるのが最も妥当であろう。したがってセメントから遊離する  $\text{Ca}^{2+}$  を少なくすることによって Sr の離脱を止めることが可能であり、表 3-10 に示す結果によれば  $\text{Ca}^{2+}$  を 0.1 N、これと反応するアニオンを倍量以上、すなわち 0.226 N とした場合には、セメントを添加しても沈殿結果中  $^{90}\text{Sr}$  の離脱は起こらず、逆に除去率が向上している。

図 3-7 には濃度 200 g/l のセメントミルクおよびセメントミルクろ過液、4N- $\text{CaCl}_2$  溶液に  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を添加した場合の  $^{90}\text{Sr}$  の除去率を示すが、いずれの場合でも  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の添加量を増すとともに除去率は増加し、添加後の濃度が 0.05 N 以上となると 90 % 以上の除去率が得られている。セメントミルク中に  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を添加する場合の方が除去率が高く、これはセメント水和物との混晶形成による除去の分が増加されるためと考えられるが、いずれにしてもセメントミルク中においても  $^{90}\text{Sr}$  を固定することが可能である。しかし、セメントから遊離する  $\text{Ca}^{2+}$  の量は、計算上ではセメント kg 当たり約 0.25 当量となるので、廃液・セメント比 50 % で固化を行なって  $^{90}\text{Sr}$  の固定を高率に行なおうとすれば、練り混ぜ液中の  $\text{CO}_3^{2-}$  あるいは  $\text{PO}_4^{3-}$  の濃度を約 0.5 N とする必要がある。一方、こうした高い濃度のもとではセメントの凝結や硬化が早発し、workability が得られない点、また固化の経済性に問題が生じるであろう。 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  の workability に対する影響については前章で検討したが、 $\text{CO}_3^{2-}$  の阻害度が最も大きく、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  は比較的小さいことを述べておく。

### (iii) 合成廃液沈殿物中の $^{90}\text{Sr}$ の安定性と液相中 $^{90}\text{Sr}$ の除去

一般的にいて、放射性廃液を凝集沈殿やイオン交換によって処理する場合には、放射性核種は沈殿物やイオン交換剤に濃縮分離されるが、蒸発濃縮によって減容処理する場合には、放射性核種は多種の共存塩とともに濃縮液中に濃縮された状態で存在することになる。こうした濃縮液中の Sr の形態を考えてみると、液が酸性であれば共存塩とともに多くがイオンとして存在するが、アルカリ側では難溶性共存塩の沈殿固相および液相に分配されて存在すると思われる。したがって濃縮廃液を中和後にセメント固化処理するとすれば、沈殿固相の Sr の安定性と液相中 Sr の固定ということが問題となる。

図 3-8 は、濃縮廃液の代表的なものとして、核燃料再処理の一次抽出工程で排出される廃液を蒸発濃縮後に NaOH によって中和したものを想定し、それと同一化学組成を有する合成廃液を調整して  $^{90}\text{Sr}$  を加え、沈殿固相への移行の割合を調べた結果である。合成廃液中には  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  がそれぞれ 0.3、0.1 M/L、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Na}_3\text{PO}_4$  が 0.8、0.01 M/L ずつ含まれている（ただし重金属はすべ



て水酸化物として存在すると仮定)ため、 $^{90}\text{Sr}$  はほとんどが沈殿固相に移行しており、廃液を2～20倍に希釈しても除去率は97%以上である。一方、廃液にセメントを加えた場合には $^{90}\text{Sr}$ の脱着が生じ、脱着の程度は廃液の希釈度にしたがって増大する。希釈率20倍以下の廃液には約0.08N以上の $\text{SO}_4^{2-}$ が含まれるが、セメントによって供給される約0.05Nの $\text{Ca}^{2+}$ と定量的には沈殿反応せず、多くの $\text{Ca}^{2+}$ が残留するため、これらとの交換によって主として水酸化物沈殿と共沈していた $^{90}\text{Sr}$ が脱着するものと思われる。表3-12には、合成廃液中に $\text{CaCl}_2$ を添加した場合の $^{90}\text{Sr}$ の除去率を示すが、 $\text{Ca}^{2+}$ 濃度の増加とともに除去率は低下している。

表3-12 合成廃液中 $^{90}\text{Sr}$ の除去に対する $\text{Ca}^{2+}$ の影響

$\text{CaCl}_2$ 濃度 (添加後M/L)	除去率 (%)
0	98.58
0.08	85.63
0.8	50.75

表3-13 合成廃液上澄液中 $^{90}\text{Sr}$ の除去

$\text{CaCl}_2$ 濃度 (M/L)	$\text{SrCl}_2$ 濃度 (M/L)	除去率 (%)
0	0	46.2
0	0.001	88.3
0.001	0	69.3
0.01	0	77.4
0.04	0	44.2
0.04	0.001	56.1

表3-13に示す結果は、合成廃液液相中 $^{90}\text{Sr}$ の除去性を調べるため、

$\text{NaNO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Na}_3\text{PO}_4$ をそれぞれ4、0.8、0.01M/Lとした溶液に、

※  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  0.01M/L、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.8M/L  
 $\text{NaNO}_3$  4M/L、pH11.2

$^{90}\text{Sr}$ および $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{SrCl}_2$ を加えて除去率を求めたものである。 $\text{Ca}^{2+}$ あるいは $\text{Sr}^{2+}$ の濃度が0.001～0.01M/Lの範囲で70～90%の除去率を示し、0.04M/Lでは50%程度に低下している。これは $^{90}\text{Sr}$ の除去が主として $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ との共沈によって行なわれていることを示すものと推定される。

## 2-2-3 シアノ鉄複塩沈殿法によって生成された沈殿結晶中の $^{137}\text{Cs}$ の安定性

### 1) シアノ鉄複塩沈殿法について

アルカリ金属であるCsは、いかなるpH領域においても真のコロイドを形成せずイオンとして存在するため、吸着共沈除去法の適用が困難であり、わが国では主に、Csに対し選択的交換吸着性を有する粘土鉱物を併用する凝集沈殿法や、充填層を用いるイオン交換処理法などが研究され、また実施において適用されている。一方、HarwellやMolでは、Cs除去に対しフェロシアン化合物が効果的であることを認め、広範囲な研究を行っており<sup>12)</sup>、HanfordではPurex再処理廃液中 $^{137}\text{Cs}$ の分離回収にフェロシアン化亜鉛法を適用し、低レベル廃液の地中処分の前処理法としてフ

エロシアン化ニッケル法を採用している<sup>13)</sup>

このようないわゆるシアノ鉄複塩沈殿法は、シアノ鉄(Ⅱ)、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 、シアノ鉄(Ⅲ)、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ イオンの金属イオンとアルカリ金属イオンとの複塩の溶解度が低いことを利用するものであり、Csの除去にはZn、Ni、Cu、Feのシアノ鉄複塩の除去効果がよいといわれる。なお沈殿の形は金属イオンをMとすれば $\text{Cs}_2\text{M}^{2+}\text{Fe}(\text{CN})_6$ あるいは $\text{CsM}^+\text{Fe}(\text{CN})_6$ となる<sup>14)</sup>。

本実験では $\text{Cs}_2\text{ZnFe}(\text{CN})_6$ および $\text{Cs}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$ の沈殿形成法を採用し、セメントミルク中における沈殿結晶の安定性、その他 $^{137}\text{Cs}$ の除去に対するFHの影響、合成濃縮廃液中 $^{137}\text{Cs}$ の除去などについて検討した。

## 2) 実験方法

### (i) $^{137}\text{Cs}$ の除去とFHの影響に関する実験

$^{137}\text{Cs}$ を含む水道水( $^{137}\text{Cs}$ :  $2 \times 10^4 \text{ cpm/ml}$ )および合成廃液上澄液(2-3-2を参照、 $^{137}\text{Cs}$ :  $2.5 \times 10^4 \text{ cpm/ml}$ ) 50 mlに、必要とすれば担体として0.05M/LのCaCl溶液1 mlを加え、また6N-HClを滴下してpHを調整し、さらに0.02Nあるいは0.2Nの $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ と $\text{NiSO}_4$ 、あるいは $\text{ZnSO}_4$ とを0.1~1.2 ml加えて5分間急速攪拌、30分間緩速攪拌した。その後ろ紙No.5Cでろ過し、初期およびろ過後の放射能を測定するとともに液量変動の補正を施してから除去率を算出した。試料採取および測定操作はすでに述べた通りである。

### (ii) シアノ鉄複塩沈殿の安定性に関する実験

$^{137}\text{Cs}$ を含む0.2N- $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ( $^{137}\text{Cs}$ :  $2.4 \times 10^4 \text{ cpm/ml}$ ) 25 mlに、必要とすれば担体として0.05N-CsClを1 ml加えて5分間急速攪拌し、以後は沈殿が分散する程度に30分間緩速攪拌したのち4 mlを採取し、これをろ紙No.5Cでろ過した。上澄液のFHを測定したあと、所定量のセメントを加え40分間攪拌したのち同様にろ過を施した。

## 3) 実験結果および考察

### (i) シアノ鉄複塩沈殿による $^{137}\text{Cs}$ の除去性およびFHの影響

シアノ鉄複塩沈殿による $^{137}\text{Cs}$ の除去効率はFHによって異なり、一般に酸性側で高い効率を得られる。水道水のFHを変え、 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ および $\text{NiSO}_4$ の濃度を $4 \times 10^{-4}\text{N}$ とした場合、 $^{137}\text{Cs}$ の除染係数は図3-9に示すようにFH 3.5~5の範囲で最大で3,000程度の値となり、FH 1.5でもD.F.は700であるがアルカリ側では急激に減少し、pH 9では200程度となる。Srをはじめ多くの放射性核種がアルカリ側で除去されるのに対し、Csが酸性溶液中で除去されることは、シアノ鉄複塩沈殿法の特色でありまたCsの単独分離回収法が成立するゆえんでもある。

さらに、酸性側における複塩沈殿の生成反応が定量的に進行するためか、比較的少量の薬剤によっ

て高い除去率を得ることができる。図3-10は、pH 2.4の水道水および pH 2.2で  $10^{-3}$  M/Lの  $\text{CsCl}_2$  を含む合成廃液上澄液中の  $^{137}\text{Cs}$  を  $\text{Cs}_2\text{ZnFe}(\text{CN})_6$  の沈殿生成によって除去した結果であるが、水道水の場合は  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  および  $\text{ZnSO}_4$  の濃度が  $4 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-4}$  Nの範囲で83～98%の除去率が得られ、D.F.はほぼ一次的に増加している。合成廃液上澄液中には約6 NのNaのほか  $10^{-3}$  NのCsが担体として含まれているが、薬剤濃度が  $6 \times 10^{-4} \sim 7 \times 10^{-3}$  Nの範囲で除去率は29～96%となり、D.F.は両対数紙上で水道水の場合と同じ傾きをもって直線的に増加している。この結果からみても再処理廃液を含め、塩類濃度の高い濃縮廃液中の  $^{137}\text{Cs}$  の除去に対してシアノ鉄複塩沈殿法が一つの有力な処理法であることがわかる。

#### (ii) シアノ鉄複塩沈殿結晶の安定性

沈殿形成による放射性廃液の処理法では、沈殿物の成長と沈降性が良好であることが一つの条件となるが、シアノ鉄複塩沈殿は微細に分散しやすく、 $\text{CaCO}_3$  や  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沈殿に比べると沈降性が劣る。本実験においては、ろ紙によるろ過後の液の放射能強度をもとに除去率を求めているが、上澄液の放射能強度にもとづくるとすれば微細な結晶が含まれるため、除去率はさらに低下すると考えられる。したがって通常の凝集沈殿におけるように、沈殿への濃縮分離を目的としてシアノ鉄複塩沈殿法を適用する場合には、沈降性の良好な助剤を併用することが望まれる。しかし、固化処理の対象となる濃縮廃液中の  $^{137}\text{Cs}$  を液相から沈殿固相に固定し、固化体中での安定性を高める目的で適用する場合には沈殿の凝集性や形状は問題とならず、主として沈殿の化学的な安定性が問題となる。もちろん、シアノ鉄複塩沈殿法によって生成された沈殿スラッジのみを固化処理する場合も同様である。

表3-14は、 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  と  $\text{ZnSO}_4$  あるいは  $\text{NiSO}_4$  との濃度を0.1 Nとして複塩沈殿を生成せしめた場合の  $^{137}\text{Cs}$  の除去率、および200 g/lのセメントを加え30分間攪拌した場合の除去率

表3-14 フェロシアン化亜鉛、フェロシアン化ニッケル沈殿結晶中  $^{137}\text{Cs}$  の安定性

試薬及び濃度	Cs担体濃度 (M/L)	セメント添加前			セメント200 g/l 添加後		
		pH	除去率(%)	D.F.	pH	除去率(%)	D.F.
$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ $\text{ZnSO}_4$ 0.1N	0	3.2	99.11	112	12.5	99.13	115
	$10^{-3}$	3.2	99.01	101	12.5	98.78	82
$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ $\text{NiSO}_4$ 0.1N	0	3.4	99.95	2174	12.5	99.93	1327
	$10^{-3}$	3.4	99.95	1952	12.5	99.98	4685

を示すが、フェロシアン化ニッケル、フェロシアン化亜鉛沈殿ともに安定であり、セメント添加前後の除去率に有意の変動は認められない。これは  $10^{-3}$  M/Lの担体を含む場合、すなわち沈殿結晶中のCsの比放射能が高い場合、また低い場合ともに同様である。なおpH約3のもとでフェロシ

アン化ニッケルとフェロシアン化亜鉛とによる除去率はそれぞれ 99.95、99.0% であって前者による除去効率が低い。

また上記と同様な方法で生成せしめたフェロシアン化ニッケルの沈殿を含む液に、セメントをさらに多量に添加した場合の除去率を表 3-15 に示す。セメント濃度の増加にともなって除去率が低下することはなく、逆に増加の傾向が認められ、セメント濃度 1200 g/l (水・セメント比にして 83%) のもとで除去率はほとんど 100% に達している。

表 3-15 フェロシアン化ニッケル沈殿結晶中 Sr の安定性に対するセメントミルク濃度の影響

試薬及び濃度	セメント濃度 (g/l)	水・セメント比 W/C (%)	除去率 (%)	D.F.
$K_4Fe(CN)_6$ 0.1N	0	0	99.97	3315
	300	333	99.94	1755
$Na_2SO_4$ 0.1N	600	167	99.99	7455
$CsCl_2$ $10^{-3}$ N	1200	83	100	$\infty$

以上の結果によればシアノ鉄複塩沈殿の結晶は、高アルカリで Ca、K などのイオンをも含むセメントミルクないしはセメントペースト中

でも安定であるとみられる。なお本実験で生成されたシアノ鉄複塩沈殿の比放射能を ( $Cs-meq$ ) / ( $MFe(CN)_6-meq$ ) として表わし、担体および沈殿を形成する薬剤の濃度から算出すると  $1/100$  となる。Hanford で行なわれている再処理廃液からの Cs の回収法では 0.0016N の薬剤を使用しており、この場合の比放射能と比較すれば本実験における比放射能は低いものと考えられる。

## 2-3 $^{137}Cs$ および $^{90}Sr$ に対する粘土鉱物のイオン交換吸着性能と、セメントミルク中における性能の安定性 (15), (16)

### 2-3-1 緒言

イオンとして存在する Cs や Sr、とくに前者に対し、ある種の粘土鉱物が高性能のイオン交換吸着性を示すことはよく知られた事実である。本小節ではセメント固化の前処理として、廃液中の  $^{137}Cs$  や  $^{90}Sr$  を粘土鉱物によって除去する方法、および除去された  $^{137}Cs$  および  $^{90}Sr$  のセメントミルク中における安定性、換言すればセメントミルク中における粘土鉱物のイオン交換性能について実験的に検討した。

放射性廃液のイオン交換処理における粘土鉱物の利用については数多くの研究がなされているが、主として低レベルないしは中レベルのしかも多量の廃液を対象とした充填層処理操作に関するもの、あるいは凝集沈殿処理の助剤としての利用に関するものがほとんどである。こうした処理によって生じる固体ないしはスラッジ状の廃棄物をセメント固化する場合の放射性核種の挙動も一つの問題であ

るが、ここではさらに、最終処分の対象となる濃縮廃液をセメント固化する場合をも想定し、固化体中における固定性を向上させるための前処理として粘土鉱物を用いた回分式の処理を施す方法、ないしは固化の際に添加剤として粘土鉱物を用いる方法についても検討し、固化設計の基礎的な資料を得ようとした。

## 2-3-2 $^{137}\text{Cs}$ に対する交換吸着性能の安定性

### 1) 実験方法

#### (i) 使用粘土鉱物

土壌の塩基交換能に関する研究が行なわれて以来、各種の粘土鉱物のイオン交換性能が明らかにされ、比較的大きい交換容量を有するものは実施設においても利用されつつある。表3-16には代表的な粘土鉱物の交換容量<sup>14)</sup>を示す。

本実験では、交換容量が大きくCsに対し選択的交換吸着性を有するvermiculite、同様に交換容量が大きくmontmorillonite系粘土鉱物であるventonite、交換容量は比較的小さいが動的な交換方式に利用されているglauconiteなどをとりあげた。vermiculiteは福島県産のもので褐色ないし暗褐色を呈しており、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ などについて比較的 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の含有量の多いものである。原鉱石を水洗選別したのちボールミルによって粉碎し、表3-17に示すように16メッシュ以下を7段階に篩分けして実験に供した。glauconiteはカリフォルニア産の粒度の揃ったgreensandをさらに粉碎し、vermiculiteの場合と同様に篩分けしたもの、ventoniteは化学用の市販品を用いた。いずれも化学的には未処理のものであるが、vermiculiteとglauconiteについては、16~18メッシュ

表3-16 粘土鉱物の交換容量<sup>14)</sup>

粘 土 鉱 物	交換容量(meq/g)
Chrolite	0.1 ~ 0.4
Glauconite	0.18 ~ 0.2
Illite	0.2 ~ 0.4
Halloysite $2\text{H}_2\text{O}$	0.05 ~ 0.1
$4\text{H}_2\text{O}$	0.4 ~ 0.5
Kaolinite	0.03 ~ 0.15
Montmorillonite	0.8 ~ 1.5
Vermiculite	1.0 ~ 1.5

表3-17 使用粘土鉱物の粒径区分

Mesh No.	粒 径 (mm)	
	範 囲	中央値
16 ~ 18	1.00 ~ 1.19	1.095
18 ~ 25	0.71 ~ 1.0	0.855
25 ~ 30	0.59 ~ 0.71	0.650
30 ~ 50	0.297 ~ 0.59	0.443
50 ~ 100	0.149 ~ 0.297	0.223
100 ~ 170	0.088 ~ 0.149	0.118
170 以上	0.088以下	

のものをそれぞれ5%の $\text{NaCl}$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{MgCl}_2$ 溶液によって空間速度約20で1時間再生処理し、

Na型、H型、Mg型としたものを用いた。

実験に供した粘土鉱物の交換容量の実測値を表3-18に示す。vermiculiteおよびglauc-niteの場合は、比較的粒度の大きいもの(16~50メッシュ)それぞれ50、100 gをカラムに詰め、

表3-18 実験に用いた粘土鉱物とその交換容量

粘土鉱物	交換容量 meq/g	備 考
Vermiculite	1.23	0.3 ~ 1.19mm (16~50メッシュ) 福島県産
Glaucanite	0.22	0.6 ~ 1.19mm (16~30メッシュ) カリフォルニア産
Ventonite	0.87	0.01~2μ 化学用

NaClの5%水溶液を通してNa型とし、0.0465M/LのCaCl<sub>2</sub>溶液を空間速度約8で通水して、Na~Ca交換容量を求めた。ventoniteの場合は、5gの試料を遠心分離器によるバッチ方式でNa型とし、蒸留水およびアルコール水溶液で洗浄したのちバッチ方式でNa~Ca交換容量を求めた。

## (ii) 実験操作

水道水あるいは所定の濃度に調整したCaCl<sub>2</sub>、NaCl、NH<sub>4</sub>Cl、KCl、NaOH、CaNO<sub>3</sub>などの溶液50mlをポリエチレンビーカーにとり、これらに<sup>137</sup>Csを含む原液2mlを加え、マグネチックスターラーによって攪拌したのち1mlを2個の試料皿に採取した。ついで所定量の粘土鉱物を添加し、30分間攪拌したのち懸濁液5mlを採取してこれをろ紙No.5Cによってろ過し、ろ過液を試料皿に採取した。さらにビーカーに所定の濃度(多くは200g/l)となるようにセメントを加え、10分間攪拌してからろ紙No.5Cでろ過し、ろ過液を試料皿に採取した。採取試料には必要に応じてセメントミルクろ過液あるいは水道水1mlを加え、測定時の吸収条件、幾何学的条件を等しくするよう配慮した。なお放射性核種の初期の濃度は $5.2 \times 10^3 \sim 1.2 \times 10^4$  cpm/mlであった。

## 2) イオン交換性能の評価方法

採取資料の放射能強度をもとに、除去率、除染係数、分布係数などを算出し、これらによって粘土鉱物のイオン交換特性を評価した。

一般に陽イオン交換は



と表わされるが、交換体内のA、Bイオンの濃度をそれぞれ(A-R)、(B-R)、液相中A、Bイオンの濃度を(A)、(B)とすれば、両イオンについての分布係数 $K_d^A$ 、 $K_d^B$ はそれぞれ次のように定義される。

$$K_d^A = \frac{(A-R)}{(A)} \quad , \quad K_d^B = \frac{(B-R)}{(B)} \quad (3-2)$$

またこれらと質量作用定数（交換平衡定数） $K$ 、選択係数 $K_B^A$ との関係はそれぞれ（3-3）、（3-4）式のように表わされる。

$$K = \frac{(A-R)^\beta (B)^\alpha}{(B-R)^\alpha (A)^\beta} = \frac{(K_d^A)^\beta}{(K_d^B)^\alpha} \quad (3-3)$$

$$K_B^A = \frac{(A-R)(B)}{(B-R)(A)} = \frac{K_d^A}{K_d^B} \quad (3-4)$$

（3-1）式のようなイオン交換平衡のとりあつかいは、質量作用則あるいは膜平衡（Donnan膜平衡）を適用する方法に大別されるが、いずれの方法でも液相と固相、とくに後者におけるイオンの括量を定量的に求めることが困難であるため、交換平衡の定性的な論議をする場合を別とすれば定量的な取りあつかいの場合には括量係数を近似的に1とみなした（3-3）式が適用されている。したがって（3-3）式中の $K$ は、希薄溶液における交換平衡に対して近似的に定数となることはあっても、一般的には交換イオンや交換体の種、濃度によって変化することはまぬがれず、それぞれの場合について $K$ の定量的な値や定性的な変化の傾向を明らかにしておく必要が生じる。選択係数 $K_B^A$ はA、Bイオンの分離の能率を支配する係数であり、BのAに対する選択吸着性を示す目安となる。A、Bイオンが等価であれば（ $\alpha = \beta$ ） $K_B^A = K^{1/\alpha}$ である。

放射性廃液中ではほとんどの場合放射性核種は微量成分であるが、いま交換吸着されるAイオンを微量成分とし、共存するBイオンを主成分とすれば、Bイオンの分布係数は近似的に交換体の交換容量 $q_0$ とBイオンの液相濃度 $C_0$ との比として表わすことができる。したがって微量成分Aイオンの分布係数 $K_d^A$ と $K$ 、あるいは $K_B^A$ との関係はそれぞれ（3-5）、（3-6）式のように示される。

$$K = (K_d^A)^\beta \left( \frac{C_0}{q_0} \right)^\alpha \quad (3-5)$$

$$K_B^A = K_d^A \frac{C_0}{q_0} \quad (3-6)$$

なお分布係数を実験的に求める場合には、除去率 $R$ （%）、あるいは除染係数D.F.との次のような関係をもとに算出することができる。

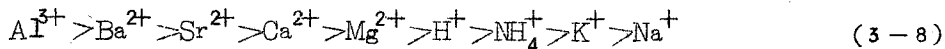
$$K_d^A = \frac{R}{100-R} \frac{V}{G} = (D.F. - 1) \frac{V}{G} \quad (3-7)$$

ここにVは溶液量、Gは添加するイオン交換体の重量である。

### 3) 実験結果および考察

#### (i) 粘土鉱物の前処理の効果について

一般にイオン交換体はその交換基や結晶構造上の特性とイオンの特性とに応じ、交換吸着に対して選択性を有するから、交換能を有効に利用するためには使用に先立って再生処理を施すことが多い。イオン種についてみた交換選択性の順位は一般的にはHofmeister seriesに一致し、例えば次のように示される<sup>14)</sup>。



したがって、この順位にもとづき粘土鉱物の場合にもNa塩を用いてNa型、あるいは酸で前処理してH型として使用する方法が考えられるが、セメント固化体中での放射性核種の固定性を向上せしめる目的で粘土鉱物を添加使用する場合には、液相に多量存在する $\text{Ca}^{2+}$ との交換が生じるため、前処理の有効性が一つの問題となる。

表3-19 セメントミルクろ過液中 $^{137}\text{Cs}$ の除去に対する  
粘土鉱物交換基のイオン種の影響

粘土鉱物粒度：16~18メッシュ

粘土鉱物添加量		20 g/l		40 g/l	
粘土鉱物、交換基のイオン		除去率	分配係数	除去率	分配係数
Vermiculite	H型	83.3	250	94.2	406
	Na型	80.4	205	92.2	296
	Mg型	80.5	209	88.6	195
	未処理	79.1	197	90.1	225
Glauconite	Na型	60.2	75	76.4	81
	H型	58.3	70	74.8	74
	未処理	58.4	71	75.7	78

表3-19にはセメントミルクろ過液中の $^{137}\text{Cs}$ をH型、Na型、Mg型と未処理のvermiculiteおよびglauconite（いずれも16~18メッシュ）によって除去した結果を示す。 $^{137}\text{Cs}$ の除去率はvermiculiteの場合には

H型 > Na型 > 未処理 = Mg型

の順で、glauconiteの場合には

Na型 > 未処理 > H型

の順で大きい。交換基の型による除去率の差は前者の場合で4~6%、後者の場合で2%以下であり比較的小さい。一方、大塩<sup>14)</sup>によれば、純水に希配した $^{137}\text{Cs}$ に対するvermiculiteの除去性



能は、交換基のイオンの種類でみると次のような順位となる。

H型  $\gg$  Al型 = NH<sub>4</sub>型 > Fe型 > Mg型 = Ca型 > Na型

本実験でH型の vermiculiteはCa<sup>2+</sup>との交換ないしCa(OH)<sub>2</sub>との中和反応によって容易にCa型に変わると推定されるが、Ca<sup>2+</sup> > Na<sup>+</sup>であるので、みかけの上でH<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup>が成立するがその差は小さい。一方Mg型と未処理のものはNa型よりもわずかに交換性能が低いが、結晶格子にある交換可能なMgイオンは、高pHのセメントミルク中ではMg(OH)<sub>2</sub>となる可能性があり、したがって交換性能が低下する。vermiculiteは粘土鉱物のうちでもCa、Mg型の含有量が大きく陸産のものであるので、未処理の状態ではCaないしMg型と考えられるが、Mg型の交換基は上述したような理由で交換能が低下する。glauciniteは陸上の風化生成物が海底に堆積されたもので、交換基はNa型と考えられ、したがってNa型あるいは、未処理のものによるCsの交換性能には大きな差が生じない。いずれにせよ、セメントミルク中では多量のCaイオンが存在するため、粘土鉱物による<sup>137</sup>Csの交換吸着は、まずCaとCsとの交換選択性に支配されることになり、粘土鉱物を前処理して使用することの効果はあまり期待できない。したがって、セメント固化処分を前提として使用する場合には前処理による経済性の低下を避け、未処理のまま使用するのがより得策と考えられる。こうした観点から以下に述べる実験ではすべて未処理の粘土鉱物を使用した。

### (ii) 粘土鉱物の性能比較

170メッシュ以下の粒径(0.088mm以下)の未処理のvermiculite、glauciniteおよびventonite(0.01~2μ)の添加量を変え、セメントミルク(200g/l)中の<sup>137</sup>Csを除去した結果を図3-11に示す。3種の粘土鉱物のうちではvermiculiteの性能が最もよく、次いでglaucinite、ventoniteの順となる。除染係数D.F.は粘土鉱物添加量が10g/lのときそれぞれ16、7.8、7.1であるが、添加量の増加とともに両対数上で直線的に増加し、100g/lではそれぞれ約 $2.4 \times 10^3$ 、 $1.6 \times 10^2$ 、80となり、D.F.の増加の割合もvermiculite、glaucinite、ventoniteの順に大きい。いまD.F.と粘土鉱物の添加量C(g/l)との関係を図上で求めると、Cが10~80g/lの範囲では、

$$D.F. - 1 = AC^n \quad (3-9)$$

が比較的高い精度で適合し、nの値はvermiculite、glaucinite、ventoniteについてそれぞれ2.21、1.40、1.11、Aはそれぞれ0.0893、0.270、0.473となる。一般に希薄溶液中の

<sup>137</sup>Csを低濃度(~1000ppm)の粘土鉱物で除去する場合、同一メッシュで比較すればvermiculiteよりもglaucinite(とくにNa型)の選択吸着性が高いといわれるが、図3-11あるいはまた表3-19に示した結果はこうした傾向を示していない。しかし(3-9)式に示す関係

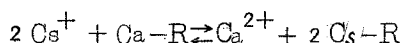
が粘土鉱物添加量の少ない領域でも成立するとすれば、図3-11の直線を外挿しても明らかなようにCが2~3 g/l以下ではvermiculiteよりもglauconiteのD.F.が、7 g/l以下ではglauconiteよりもventoniteのD.F.が大となる。

分配係数 $K_d$ についても定性的にはD.F.の場合と同様な優劣、変化が認められ、その値は粘土鉱物添加量が10 g/lではvermiculite、glauconite、ventoniteについてそれぞれ $1.6 \times 10^3$ 、 $6.8 \times 10^2$ 、 $6.1 \times 10^2$ 、100 g/lでは $2.4 \times 10^4$ 、 $1.7 \times 10^3$ 、 $8 \times 10^2$ である。全体的に $K_d$ の増加の割合はD.F.の場合に比べて小さくなっているが、 $K_d$ の定数性は全く認められない。添加量Cとの関係は、(3-7)、(3-9)式より

$$K_d = \frac{(D.F. - 1)}{10^{-3}C} = 10^3 A C^{n-1} \quad (3-10)$$

となる。nおよびAはD.F.の場合に求めた値と同一である。

セメントミルク中の主成分イオンは $Ca^{2+}$ であるから



のような2成分系の交換が起こると考えれば(3-5)、(3-7)式をもとに質量作用定数Kが略算できるが、 $K = K_d^2 \cdot C_0 / g_0$ であるので定数とはなり得ず、 $C^{2(n-1)}$ に比例して変化することがわかる。

以上の結果はセメントミルク中の $Ca(OH)_2$ が飽和に達すると推定されるセメント濃度のもとで得られたものであるが、図3-12にはvermiculiteの濃度を40 g/lにとり、セメント濃度を変えた場合の除去率を示す。図3-3からも明らかなように、セメント濃度約200 g/lまでは $Ca(OH)_2$ が飽和に達しないため、セメント濃度の増加にともないD.F.、 $K_d$ ともに急激に減少するが、飽和に達したのちの減少の割合はきわめて小さくなる。セメント濃度200 g/lではセメントの水和による水の体積の減少は無視できるが、セメント濃度がさらに大きくなると無視し得ず、 $Ca(OH)_2$ は飽和に達していても液相の $^{137}Cs$ が濃縮されるため、1200 g/lの濃度(水・セメント比で83.3%)ではD.F.、 $K_d$ ともにわずかながら減少している。

### (iii) 粘土鉱物の粒径の影響

イオン交換樹脂に比べれば粘土鉱物のイオン交換容量はその粒度によってより変化することが知られている。いま $^{137}Cs$ を含むセメントミルク(200 g/l)に粒径の異なるvermiculiteあるいはglauconiteを40 g/lの濃度で加え、2時間攪拌してD.F.および $K_d$ を求めると、これらは粒径

によって図3-13のような変化を示す。なお粒径は、上下限の値の平均値を代表値として示している。粒径70 $\mu$ で vermiculite、 glauconite の D.F. はそれぞれ  $3.5 \times 10^2$ 、45 であるが粒径の増大に伴い両対数紙上でほぼ直線的に減少し、850 $\mu$ ではそれぞれ1.4、3.7となる。 $K_d$  も定性的には同様な変化を示す。イオン交換速度が粒径によって異なることは当然のことながら交換性能が粒径によって異なることは、粘土鉱物結晶格子の交換性イオンのうちでも比較的的内部に位置するものは、イオン交換に関与し難いことを示す。したがって、粘土鉱物を充填層として使用する場合や長時間の接触時間が得られる場合は別として、セメント固化に粘土鉱物を併用する場合には粒径を小さくして用いるのが望ましい。練り混ぜ時の保水性を増し膨潤が強度に及ぼす影響を減じる観点からも同様なことが言える。したがって、以下の実験では170メッシュ以下の粒径の粘土鉱物を使用した。

#### (IV) 共存イオンの影響

通常の放射性廃液処理に粘土鉱物を充填層として、あるいは添加剤として用いる場合は、塩類濃度の比較的小さい多量の廃液を対象とする場合が多いが、最終固化処理にこれを併用する場合には高塩類濃度の廃液が対象となり、したがって、比較的濃度の高い塩の共存が粘土鉱物のイオン交換性能に及ぼす影響が問題となる。

いま170メッシュ以下の粒径の vermiculite あるいは glauconite の濃度を40g/lとし、 $\text{CaCl}_2$  の濃度を零から4Nまで変えた場合、 $^{137}\text{Cs}$  の D.F. および除去率は図3-14のような変化を示す。vermiculite は  $\text{Ca}^{2+}$  の濃度が4Nまでの範囲でほぼ一定の除去性能を示し、D.F. は約210である。glauconite は1Nまでの範囲で約100のD.F.を示すが、4Nでは50に低下している。しかし、除去率で見れば99%から98%までの低下であってほとんど一定とみなしうる。いずれの粘土鉱物も  $\text{Ca}^{2+}$  に対するよりもCsに対する交換選択性が高いため  $\text{Ca}^{2+}$  の影響を受け難いが、vermiculiteの方がより高い除去性能を有している。また  $\text{Ca}^{2+}$  の濃度が零の場合にはどの粘土鉱物についてもD.F.が低下しているが、共存イオンの濃度が小さくなると粘土鉱物の分散系が安定化することが原因と考えられる。

上述の結果からも予測されることながら、さらに200g/lの濃度でセメントを加えても vermiculite の場合には  $^{137}\text{Cs}$  の離脱が起こらず、 $\text{Ca}^{2+}$  が4N未満の濃度では逆に液相からの除去が行なわれ、共存イオン濃度零ではD.F.は  $1.4 \times 10^3$  まで増大するとともに、濃度の増加に伴って両対数紙上で直線的に減少する。glauconite の場合は共存イオン濃度零ではD.F.が増大し0.1~1Nの範囲ではわずかに低下する結果、0~4Nの範囲ではほぼ一定したD.F.を示す。セメント添加によって除去性能が高まる原因は明確ではないが、分散系が不安定化されることによって

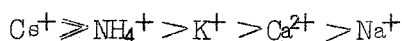
液相から微細な粘土鉱物結晶片が除去されるためと考えるならば、 $^{137}\text{Cs}$  のイオン交換性能は vermiculite の方が高いが、除去の安定性は glauconite の場合に、より大きいといえる。

つぎに  $\text{Na}^+$  共存の影響について行なった上述と同様な実験の結果を図 3-15 に示す。vermiculite および glauconite による  $^{137}\text{Cs}$  の除去能は  $\text{Ca}^{2+}$  の共存の場合と異なって  $\text{Na}^+$  の増加とともに減少し、4 N で前者の場合の D.F. は 1.3 (除去率は 92%)、後者の場合の D.F. は 1.7 (除去率は 94%) となる。減少の割合からみると、とくに vermiculite の場合に  $\text{Na}^+$  の共存の影響が大きい。 $\text{Na}^+$  と  $\text{Cs}^+$  との化学的特性が類似しているためであるが、それでもなお  $K_d$  は 4 N の濃度で 300 ~ 400 の値であり、 $^{137}\text{Cs}$  の選択的な交換吸着が行なわれていることを示している。セメントを添加した場合には vermiculite による D.F. は  $\text{Na}^+$  濃度の全範囲にわたって増大し、glauconite の場合には濃度の高い領域で増大する結果、 $\text{Ca}^{2+}$  共存の場合と同様にほぼ一定の値を示す。

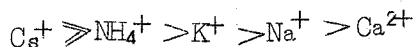
粘土鉱物による陽イオン交換の選択性は、イオン半径や鉱物結晶の層間隔によって特性づけられ、したがって同じ 1 価の陽イオンについてみてもそれぞれに対する粘土鉱物の sieve 効果が異なって表われる。図 3-16 は vermiculite による  $^{137}\text{Cs}$  の交換吸着に対する  $\text{K}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$  の影響を上記と同一実験条件のもとで調べた結果であり、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  についての結果も同時に示した。 $\text{K}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$  の濃度が  $10^{-3}\text{N}$  では D.F. はそれぞれ  $1.4 \times 10^3$ 、 $7.2 \times 10^2$  であるが共存イオン濃度の増加とともに低下し、0.1 N ではそれぞれ 2.9 (除去率 97%)、4.4 (除去率 77%) となっている。またセメントを添加した場合には共存イオンが  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$  である場合と同様に除去能の低下は認められない。

つぎに担体共存の影響については、図 3-17 に示すように担体濃度が小さい場合には分散系が安定となって必ずしも D.F. は増大せず、 $10^{-5} \sim 10^{-3}\text{N}$  の範囲ではほぼ一定の D.F. を示すが、 $10^{-2}\text{N}$  では急激に低下する。さらにセメントを加えた場合には分散系が不安定となる結果、担体共存の影響が比較的明瞭に現われ、 $10^{-5}\text{N}$  で  $1.7 \times 10^2$  である D.F. が担体濃度の増加とともに漸減して  $10^{-2}\text{N}$  では 2.5 となる。しかし、他の共存イオンの場合と同様にセメント添加の大きな影響は認められない。

以上の結果から vermiculite に対するイオンの交換吸着性を比較すると 0.4 N 以下の濃度では



となるが、0.4 N 以上の濃度では



となり、交換吸着性の濃度依存が認められる。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  が飽和濃度 (約  $0.04 \text{ N}$ ) で存在するセメントミルク中では後者の順位となっているが、いずれにしても  $\text{Ca}^{2+}$  の交換吸着性は  $\text{Cs}^+$  と比べてきわめて小さいため、セメントミルク中でも vermiculite による Cs の除去が阻害されることはない。

以上では主として D.F. 値をもとに粘土鉱物のイオン交換性能や選択吸着性について考察を進めたが、以上の実験において  $K_d$  は  $25(D.F. - 1)$  として与えられ、したがって  $K_d$  についても定性的には D.F. の場合と同様なことがいえる。また担体共存の場合を除き、質量作用定数  $K$  や選択係数  $K_B^A$  はそれぞれ (3-5)、(3-6) 式によって近似的に求まる。これらが共存イオン濃度  $C_0$  ともなって変化する割合は、 $K_d$  の場合よりも小さくはなるが、濃度の全範囲内で一定にならず、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$  の場合には  $K = K_B^A$  は全般的に低濃度領域で増加し、高濃度領域では一定に近づく傾向がみられ、 $\text{Ca}^{2+}$  の場合は  $\text{Cs}^+$  の交換吸着性が  $\text{Ca}^{2+}$  に比べてきわめて大きいため、 $K_{\text{Ca}}^{\text{Cs}}$  についてみれば共存  $\text{Ca}^{2+}$  の濃度の増加に伴う傾向が認められる。

以上の結果によれば、vermiculite や glauconite による Cs の選択的交換吸着性は高く、共存イオンの影響は受けるにしても  $40 \text{ g/l}$  の濃度とすれば多くの場合に比較的高い除去率を得ることができる。一方、共存イオンとして  $0.1 \text{ N}$  および  $1 \text{ N}$  の  $\text{Na}^+$ 、 $0.1 \text{ N}$  の  $\text{NH}_4^+$  をとり vermiculite の添加量を変えた場合の  $^{137}\text{Cs}$  の除去効果は、図 3-18 のように添加量の減少とともに低下し、 $2 \text{ g/l}$  の濃度で  $0.1 \text{ N}$  の  $\text{NH}_4^+$  が共存する場合の除去率はセメント共存の有無にかかわらず  $10\%$  程度となる。しかし、 $0.1 \text{ N}$  および  $1 \text{ N}$  の  $\text{Na}^+$  が共存する場合の除去率はなおまだ比較的高い値を示し、 $200 \text{ g/l}$  のセメントを添加したセメントミルク中ではそれぞれ  $97$ 、 $84\%$  となっている。また  $K_d$  の変化を図 3-19 に示す。 $0.1 \text{ N}$  あるいは  $1 \text{ N}$  の  $\text{Na}^+$  が共存する場合には vermiculite 添加量  $10 \text{ g/l}$  以下ではほぼ一定した値を示しセメントミルクにおいてそれぞれ  $1.6 \times 10^4$ 、 $2.7 \times 10^3 (\text{ml/g})$  となるが、 $10 \text{ g/l}$  以上では図 3-11 に示した結果と同様に、vermiculite の添加量の増加とともに  $K_d$  も増大している。 $0.1 \text{ N}$  の  $\text{NH}_4^+$  が共存する場合には添加量  $2 \sim 40 \text{ g/l}$  の範囲で大きな変動はなく、セメントミルク中では  $60 \sim 80 (\text{ml/g})$  の値を示す。

$10^{-3} \text{ N}$  の担体が共存する場合には、図 3-20 に示すように vermiculite の添加量が  $2 \sim 40 \text{ g/l}$  の範囲で  $45 \sim 98\%$  の除去率が得られ、また  $\text{NH}_4^+$  共存の場合と同様にセメント共存が  $^{137}\text{Cs}$  の除去性に大きな影響を及ぼすことはない。セメントミルク中での  $K_d$  は vermiculite の添加量が  $2 \sim 10 \text{ g/l}$  の範囲では  $2.5 \times 10^2 \sim 3.2 \times 10^2 (\text{ml/g})$  であるが、 $10 \text{ g/l}$  以上では添加量と共に増大し、 $40 \text{ g/l}$  で  $1.1 \times 10^3 (\text{ml/g})$  となる。セメントが共存しない場合の  $K_d$  は全般的に幾分大である。

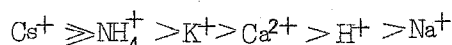
Csの交換吸着に関する $K_d$ が共存イオン濃度の増加とともに減少することは当然であるとしても、希薄液中では液量やイオン交換体の添加量によらずほぼ一定した値が得られるといわれている。

図3-18、3-19、3-20に示す結果においても粘土鉱物濃度が低い場合には、他種イオンが比較的高い濃度で共存してもCsの交換吸着に関する $K_d$ は粘土鉱物濃度によらずほぼ一定となり、この傾向はセメント共存の有無にかかわらず観察される。しかし粘土鉱物濃度が高い場合には一定性が保たれず $K_d$ はさらに増大する傾向にあるから、処理設計上留意する必要がある。

#### (V) pHの影響

セメント固化処理の対象となる廃液のうちでも、酸濃度のきわめて高いものは中和したのち固化する必要があるが、セメントは多量のアルカリ成分を含むため1N程度の酸であれば固化体の物理的安定性を阻害することなく固化できる。したがって酸共存のもとでも粘土鉱物の高い選択吸着性が維持されるならば、こうした廃液に含まれる $^{137}\text{Cs}$ をセメント固化の前段階で粘土鉱物によって固相に除去する方法が成立する。いま vermiculite の添加量を40 g/lおよび2 g/lとし、HClおよびNaOHによってpHを1から13まで変えた場合には、 $^{137}\text{Cs}$ の除去率とD.F.とは図3-21のような変化を示す。すなわち添加量を2 g/lとした場合についてみれば、酸性側ではpH3でD.F.は最大値 $9 \times 10^2$ を示し、pH6~9で1~9の値となったのちpHの増大とともに再び除去性が増している。中性付近で除去が最低となることが注目されるが、pHのこの領域では共存イオン濃度がきわめて小さく、粘土鉱物の分散系が安定であるためと解釈される。しかし、vermiculiteの添加量が2 g/lでもなおまだ85%程度の除去率が得られている。他方、pHが低下すると $^{137}\text{Cs}$ の交換吸着に対する $\text{H}^+$ の阻害が生じるが、未処理のvermiculite中の不純物や交換基を占める水酸化物等が洗い出されて交換性能が高まり、また分散系も不安定となる結果、総合的な除去性はpH3付近で最大となる。さらにpHが低下すると $\text{H}^+$ の阻害作用が優勢となるが、しかしpH1(約0.1N-HCl)においても2 g/lの添加量で約98%の除去率が得られている。

また図3-16、3-20および3-21に示した結果を総合すると、vermiculiteに対するイオンの交換吸着性に関しては、イオン濃度が0.4 N以下の場合には次のような順位が成立する。



Hofmeister seriesと比較して $\text{NH}_4^+$ や $\text{K}^+$ の順位が高いが、これはイオン交換に関するvermiculiteの特性であり、 $\text{Cs}^+$ の場合も含めイオン半径や結晶構造の観点から検討と説明となされている。

以上の結果によればvermiculiteに対する $\text{H}^+$ の交換吸着性は $\text{Cs}^+$ に比べてきわめて小さく、またある程度の酸の共存はvermiculiteの再生に効果的であるから、酸性廃液中のCsは必ずしも中

和後に除去処理する必要はなく、3程度のpHで除去を行ないその状態のままでセメント固化することができる。しかし、アルカリ側で難溶性水酸化物を形成するような金属イオンを含む場合には中和後に粘土鉱物の添加処理を行なうことがより効果的となる場合もありうる。中和剤の選択については、 $^{137}\text{Cs}$ の除去効果の観点から選ぶとすれば $\text{NaOH}$ がよく、中和廃液をセメント固化する場合の固化体の物理的安定性をもとに判定すれば $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が優るといえる。

### 2-3-3 $^{90}\text{Sr}$ に対する交換吸着性能の安定性

#### 1) 実験方法

使用した粘土鉱物とその物理化学的性状、実験操作法、結果の解析法などはいずれも前小節において述べた通りである。なお除去実験において $^{90}\text{Sr}$ の初期の濃度は $4.3 \times 10^3 \sim 6.1 \times 10^3$  cpm/mlであった。

#### 2) 実験結果および考察

粘土鉱物はCsに対して特異な選択吸着性を示すものが多いが、アルカリ土類金属に対してはイオン交換樹脂とは逆に選択吸着性が乏しく、共存イオンの影響も大きい。とくに、Srを交換吸着した粘土鉱物をセメントと混合する場合には、またセメントミルク中でSrを交換吸着する場合には化学的に類似したCaとSrとに対する選択吸着性が問題となる。

$^{137}\text{Cs}$ の場合と同様に170メッシュ以下の粒径の未処理の粘土鉱物の添加量を変えてセメントミルク(200g/l)中の $^{90}\text{Sr}$ を除去すると(図3-22)、粘土鉱物の濃度が増加すれば全体の除去効率は高くなるが、 $^{137}\text{Cs}$ の場合に比較すればその値は相当小さい。粘土鉱物の種別にみれば、 $^{90}\text{Sr}$ の除去効率の順位は $^{137}\text{Cs}$ の場合とは異なりventonite、vermiculite、glaucaniteの順となるが、その差はわずかであり、いずれもSrに対して高い選択吸着性を示さない。しかし $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が飽和濃度で存在するセメントミルク中でも $^{90}\text{Sr}$ の除去は不可能ではなく、セメント水和物結晶との共沈除去も行なわれるため、粘土鉱物添加量を40g/lとすれば40~50%、160g/lとすれば75~90%の除去率を得る。分配係数 $K_d$ は、Cs除去の場合とは異なり交換体添加量による変動が少なく、平均値でみればventonite、vermiculite、glaucaniteの場合にそれぞれ3.4、2.6、1.9(ml/g)となる。またセメントミルク中の $\text{Ca}^{2+}$ の濃度を0.05Nとして、(3-6)式によりSrとCaとの選択係数 $K_{\text{Ca}}^{\text{Sr}}$ を略算すると、それぞれの粘土鉱物について1.97、1.04、4.37となり、交換容量の小さいglaucanite、ventoniteの選択係数が比較的大きい。

セメントミルク中の $^{137}\text{Cs}$ を除去する場合には粘土鉱物の粒径によって除去効率に大きな差がみられたが、 $^{90}\text{Sr}$ に対して同様な実験操作のもとで得た除去率(表3-20)はあまり大きな変動

を示さない。vermiculiteの濃度を40g/lとして除去すると、粒径0.09~0.05、0.79~0.98 $\mu$ m

の場合に除去率はそれぞれ

表3-20  $^{90}\text{Sr}$ の除去に対する粘土鉱物の粒径の影響

約93、81%であり、粒

径による差が比較的大きい

が200g/lの濃度でセメ

ントを添加する除去率はそ

れぞれ48、45%に低下

し、ほぼ同程度の除去率と

なる。glaucaniteの場

粘土鉱物 (添加量40 g/l)	除 去 率 (%)		
	粒 径 ( $\mu$ m)		
	0.0887 ~ 0.053	0.149 ~ 0.297	0.790 ~ 0.980
Vermiculite	93.4 (48.2)	87.7 (45.4)	80.5 (44.5)
Glaucanite	88.6 (45.2)	81.9 (42.4)	70.2 (35.3)

( )内はセメント200g/l添加後の除去率

合は全体的に除去率が低いがvermiculiteの場合とほぼ同様な傾向を示している。いずれの場合で

も粘土鉱物の比表面積の増加が $^{90}\text{Sr}$ の除去効率を高める傾向は否定できないが、CaとSrとの選択性が小さいためCs除去の場合にみられるほどの差を生じない。

セメントミルク中の $\text{Ca}^{2+}$ の濃度はほぼ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の飽和濃度に一致し、約0.05Nであるが、共存 $\text{Ca}^{2+}$ の濃度が増加すると $^{90}\text{Sr}$ の除去はさらに困難となる。表3-21に示すように純水に希配した

表3-21  $^{90}\text{Sr}$ の除去に対する共存 $\text{Ca}^{2+}$ の影響

粘土鉱物	指 標	$\text{CaCl}_2$ 濃度 (N)			
		0	0.1	0.4	1
Ventonite	除去率 (%)	98.9 (52.1)	36.9 (38.2)	10.5 (13.1)	— —
	$K_d$ (ml/g)	2240	14.6	2.95	—
	$K_{\text{Ca}}^{\text{Sr}}$	—	1.68	1.36	—
Vermiculite	除去率 (%)	93.6 (44.8)	37.3 (36.5)	11.9 (9.8)	4.47 (0)
	$K_d$ (ml/g)	366	14.9	3.38	1.17
	$K_{\text{Ca}}^{\text{Sr}}$	—	1.21	1.10	0.95
Glaucanite	除去率 (%)	88.7 (46.6)	23.8 (38.2)	8.1 (10.6)	— —
	$K_d$ (ml/g)	196	7.8	2.21	—
	$K_{\text{Ca}}^{\text{Sr}}$	—	3.54	4.01	—

( )内の数値はセメント200g/l添加後の除去率

$^{90}\text{Sr}$ は、40g/lの濃度とした170メッシュ以下の粒径のventonite、vermiculite、glaucaniteによってそれぞれ99、94、89%が除去されるが、0.1Nの $\text{CaCl}_2$ が共存すると3種の粘土鉱物による除去率は約24~37%となり、0.4Nでは10%程度に低下する。セメントを



200 g/l の濃度で添加した場合に除去率が幾分高いが、セメント水和物生成時の共沈による除去が行なわれているものと考えられる。また選択係数  $K_{Ca}^{Sr}$  は ventonite、vermiculite、glauconite についてそれぞれ 1.4~1.7、1~1.2、3.5~4 となり、図 3-22 の結果にもとづいて得た値とほぼ一致する。また Ca 濃度の範囲は狭いが 0.1~0.4 N の間での  $K_{Ca}^{Sr}$  の変動は比較的小さい。

$Ca^{2+}$  や  $Sr^{2+}$  と比較して  $Na^{+}$  の交換吸着性の順位は低位にあるため、共存イオンが Na である場合には  $^{90}Sr$  はある程度選択的に交換吸着される。図 3-23 に示すように ventonite、あるいは vermiculite の濃度を 40 g/l とすれば、0.1 N-NaCl 溶液中では  $^{90}Sr$  の 75% あるいは 59% が、1 N では約 10% が除去される。他方、セメントを添加すれば  $Na^{+}$  の低濃度領域では  $Ca^{2+}$  の交換吸着によって除去率が低下し、高濃度領域ではセメント水和物との共沈効果が上まわる結果、除去率が幾分増大する。また分配係数および選択係数と共存  $Na^{+}$  濃度との関係を図 3-24 に示す。ventonite、vermiculite についての  $K_{Na}^{Sr}$  は、 $Na^{+}$  濃度が 0.1~0.4 N の範囲ではそれぞれ 7~5.8、2.8~2.6 であって変動は小さいが、0.4 N 以上では比較的急激に減少する。

以上の実験結果によれば、粘土鉱物によって Sr を吸着除去することは可能であるが、バッチ法では充填層による場合のごとく平衡をずらして高い交換吸着率を得ることが困難であり、除去率を上げるためには不経済な処理を行なうことになる。また同じバッチ的処理法でも  $Ca^{2+}$  の難溶性沈殿を生成する方法と比較すれば、共存する  $Ca^{2+}$  や  $Mg^{2+}$  などの濃度の高い廃液中の  $^{90}Sr$  を除くには除去効率、および処理によって生じる沈殿物や粘土鉱物中の  $^{90}Sr$  の安定性から判断して、化学沈殿処理がより有利であるといえよう。

なお図 3-25 には  $^{106}Ru$  を粘土鉱物によってイオン交換吸着した結果を示す。ventonite、vermiculite、glauconite の濃度の増加に伴い除去率も増大し、40 g/l ではそれぞれ 92、88、80% となり Sr に対するよりも高い除去性能を示す。一方、セメントを添加することにより、液相に残留する  $^{106}Ru$  のほとんどがセメント水和物と共沈し、粘土鉱物濃度の大小にかかわらず 96~98% の除去率となる。したがって、 $^{106}Ru$  のみならず難溶性水酸化物を形成し易い多くの放射性核種については、それらが交換体固相にある場合はもちろんのこと、廃液中にイオンとして存在しても、セメント固化することによってほとんどを固相に安定に固定することができる。

#### 2-4 結 語

濃縮状態にある放射性廃液や凝集沈殿処理によって生じるスラッジ、使用済イオン交換体などをセメントによって固化する場合には、固化体内における放射性核種の固定性が一つの問題となる。

最終処分の観点から重要視される放射性核種は比較的限定されるが、それらのうちでも $^{60}\text{Co}$ 、 $^{95}\text{Zr}$ 、 $^{106}\text{Ru}$ 、 $^{65}\text{Zn}$ 、 $^{144}\text{Ce}$ などアルカリ側で容易にコロイドを生成する核種はそれ自体の吸着性も高く、また圧倒的多量に存在するセメント水和物による吸着が強固に行なわれるため、沈殿物やイオン交換体と共に固化される場合はもちろんのこと、塩類や酸共存の状態でも固化される場合でも固化体内における固定性はきわめて高いと考えられる。

他方、 $^{137}\text{Cs}$ はセメントミルク中ではセメント水和物に対する交換吸着性が皆無であり、 $^{90}\text{Sr}$ はセメント水和物結晶成長の過程で混晶生成によってある程度は固相へ移行するものの、相当量が液相にイオンとして残留するから、これらは固化されたのちでもmobileな状態で存在し、固化体の物理的内部構造が密封状態になれば外部への溶出が起こる。したがってこれらの核種は、原則的には固化の前段階で処理を施して固相に分離濃縮するとともに、それらの固化体内における安定性に応じてさらに附加的な処理を施すことが望まれる。

$^{90}\text{Sr}$ の分離濃縮法のうちでも水酸化物沈殿による方法は、水酸化物コロイドやイオン状態で $^{90}\text{Sr}$ を吸着共沈するものであり、生成スラッジをセメント固化する場合には可溶性のセメント成分やセメント水和物などの界面電気化学的な影響、あるいは水酸化物の溶解によってスラッジから $^{90}\text{Sr}$ が脱着しやすい。他方、炭酸塩や磷酸塩沈殿法による場合は混晶生成によって $^{90}\text{Sr}$ が除去されるため、沈殿結晶からの $^{90}\text{Sr}$ の離脱は主として結晶の安定性に支配される。セメントペースト中では炭酸カルシウム、磷酸カルシウムの沈殿結晶はいずれも安定であり、したがって前処理によってこの種の沈殿固相に $^{90}\text{Sr}$ を除去する方法、またある場合にはセメント成分のCaを利用して $^{90}\text{Sr}$ を固定する方法が有効となる。ただし沈殿結晶中 $^{90}\text{Sr}$ と液相Caとの交換が長期にわたって行なわれる可能性があり、結晶中 $^{90}\text{Sr}$ の比放射能( $\text{Sr}/\text{Ca}$ )を小さくすることが望ましい。

$^{90}\text{Sr}$ を交換吸着したイオン交換体をセメント固化する場合には、 $\text{Ca}^{2+}$ との交換平衡状態のもとで $^{90}\text{Sr}$ が再び液相に離脱する。したがって固化体内での $^{90}\text{Sr}$ の固定を目的として前処理に、あるいは固化時に粘土鉱物を添加使用するとしても十分な効果は期待できないが、 $^{137}\text{Cs}$ の固定を目的として使用し、共存する $^{90}\text{Sr}$ の一部を同時に交換吸着するという意味での効果は期待できる。

$^{137}\text{Cs}$ の分離濃縮にはシアノ鉄複塩沈殿法および $^{137}\text{Cs}$ に対する交換選択性の大きい粘土鉱物の使用が有効であり、またセメントペースト中でも沈殿結晶の安定性や交換体の選択吸着性はほとんどそこかわれない。フェロシアン化ニッケル、フェロシアン化亜鉛沈殿形成による $^{137}\text{Cs}$ の除去は定量的に行なわれ、再処理廃液のように塩類濃度の高い廃液でも酸性状態で高い除去効率を得ることができる。また粘土鉱物の $\text{Cs}^+$ に対する交換選択性は一般に高く、なかでもvermiculiteやglauconiteを用いればセメントペースト中においても高い除去率が得られる。 $\text{NH}_4^+$ や $\text{K}^+$ の共存は $\text{Cs}^+$ の交

換吸着を阻害するが、 $\text{Cs}^+$ に対する選択吸着性の方がより大きいため、粘土鉱物の量を操作することによって高率の除去ないしは固定が可能である。粘土鉱物は未処理のものを使用できるが、粒径の小さいものがより効果的である。

以上、本節において得られた結論の概略を述べたが、これらは主としてセメントミルクないしはペースト中における放射性核種の挙動にもとづくものであり、さらに凝結、硬化が進行した段階においては、異なった形態や挙動が観察される。したがってまた異なった結論の得られる可能性のあることは否定できない。

### 第3節 固化体中放射性核種の溶出機構と長期的溶出、漏出の推定とに関する研究—セメント固化体および含水硬化樹脂固化体を中心として—

#### 3-1 緒言

放射性廃棄物の固化と処分の安全性を溶出性という観点から評価する場合、また溶出の防止方法を考慮する場合には、長期にわたる溶出の機構を把握することが必要である。

こうした観点から本節においてはまず溶解や境界層拡散、内部拡散など、各種の固化体からの溶出を支配する主要な物質移動現象の理論的な取り扱いかたについて考察し、実際規模の固化体において生じる溶出を定量的に把握するための理論的基礎を明らかにする。ついで $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{60}\text{Co}$ など代表的な放射性核種を含むセメント固化体を用いて溶出実験を行ない、溶出速度や量の変化を解析して核種の化学的特性とセメント固化体の物理的・化学的特性とによって決まる溶出の基本的な機構を明らかにする。

また化学処理沈殿物や使用済イオン交換体とともにセメントあるいは含水硬化樹脂によって固化された上記の核種の溶出性を調べ、化学処理沈殿物の化学的安定性やイオン交換体の性能の安定性を明らかにするとともに、溶出抑止を目的とした前処理の適用について検討する。

さらに、溶出機構に関する以上のような研究の結果をもとに、実際規模の固化体において生じる長期的な溶出の変化を推定するとともに、容器や被覆を通して起こる漏出についても理論的な解析を行ない、溶出や漏出に関する安全性の評価方法と工学的設計方法との基礎を明らかにする。

#### 3-2 溶出機構に関する理論的考察<sup>17), 18)</sup>

##### 3-2-1 溶出の律速過程について

放射性核種や各種の塩は、固化剤の成分と物理化学的に結びついて、あるいは単独の結晶として固化体中に分散した状態で存在するが、これらが環境水に接触すると環境水中化学成分との反応や解離を生じ、溶解性の物質は液相に移行する。こうした現象は固化体が緻密なものであれば固化体表面のみに生じるが、固化体が多孔質であって環境水の浸透をゆるすものであれば、固化体

表面のみならず内部間隙においても起こり、内部間隙の溶解性成分は拡散によって外部へ溶出する。このようにいくつかの物理化学的輸送現象からなる溶出の機構は、これを総合的に取り扱うことは困難ではあるが、多くの場合溶出に対して支配的な律速過程となる輸送現象が存在し、したがってまたそれぞれに基づいた解析が可能となる。

こうした観点から一般的に溶出の律速過程を取り上げてみると、図3-26に示すように1) 固化体から内部間隙への溶解、ロ) 内部間隙を通して外部への拡散、ハ) 固化体表面境界層における拡散ニ) 固化体表面における溶解、などがあげられるが、1)ニ)の現象は関与する固化体の表面積が異なるのみで同一の機構に基づくものである。以下ではこれらのうちいずれかが律速過程となるような溶出の機構を一般的に考察するとともに、次小節で述べる実験の解析手法の理論的根拠を明らかにする。

### 3-2-2 固化体表面での溶解速度あるいは境界層拡散速度によって律速される溶出

#### 1) 溶解速度が律速する過程

固化体内部の放射性核種が固化剤の成分と結合した状態で存在する場合はもちろんのこと、溶解性の単独結晶として均一に分散している場合でも、ち密であって連続した間隙を持たない固化体の表面における長期的な溶出を対象とするなら、固化体の母材である物質の溶解速度によって放射性核種の溶出が律速される場合が生じる。すなわち固化体内部の放射性核種は固化体母材が表面から溶解することによって環境水に接触し、イオン、分子あるいはコロイド状で離脱するが、次の過程である境界層における拡散の速度がより大きく、その結果固化体母材の溶解が溶出を支配するような場合である。したがってまた放射性核種が固化体母材と結合状態になく、固化体の表面に露出している場合には適合しないが、こうしたものの溶出はごく短期間で終了する。また連続した間隙をもつ多孔性の固化体でも、間隙内部への溶解が全体の溶出を律速する場合も考えられないわけではないが、通常は後述するような内部拡散移動によって律速される溶出が先行すると考えられ、また次の段階として間隙への溶解速度が律速因子である溶出を取り上げるとしても、前述したように表面積の差異を考慮すれば固化体表面における溶解と同一機構として取り扱える。

さて固化体表面の溶解は、加水分解や固化体に接する環境水中化学成分との反応によって分子やイオンが液相に脱出する現象であるが、固液界面では脱出した分子やイオンの一部が再び確率的に固相に復帰する過程も存在する。しかし多くの場合周囲の環境水は連続的に移動しており、また境界層での移動速度は大きいと考えているから界面からわずかに離脱した分子やイオンは固相に復帰しえず、見かけのうえでは、固相からの脱出のみが進行する。したがっていま、固化体単位体積当りの分子数を $n$ 、分子が脱出する確率とその速度に関連した値を $\alpha$ とすれば、単位面積、単位時間当りの脱出分子数、すなわち分子の溶出速度(flux) $F_m$ は一定で、

$$F_m = \alpha n \quad (3-11)$$

と表わされる。 $\alpha$ は物質移動係数と同様に速度の単位をもち、ここでは溶出速度係数と呼ぶ。

$n$ を単位体積当りの固化体の重さ、すなわち密度  $\rho$ におきかえることは容易に理解できるが、この場合の溶出速度  $F$ は重量についてみた輸送束となる。

$$F = \alpha \rho \quad (3-12)$$

(3-11)式と(3-12)式における溶出係数  $\alpha$ はもちろん同じ意味、同じ大きさをもつが、特に(3-12)式中の  $\alpha$ は溶解によって取り去られる層厚の時間変化率、すなわち溶解の進行する速さと考えることもできる。

また放射性核種の溶出は固化体母材の溶解に伴う、すなわち(3-1)式で示される機構に従うから、固化体中の放射性核種の濃度を  $C_0$ とし、長期にわたる溶出を対象として核種の減衰を考慮すれば、放射性核種の溶出速度  $N$ は(3-13)式で、また溶出量  $M$ は溶出に關与する表面積を  $S$ とすれば(3-14)式のように、さらに  $F$ と  $N$ との關係は(3-15)式のように表わされる。

$$N = \alpha C_0 e^{-\lambda t} \quad (3-13)$$

$$M = \alpha C_0 \int_0^t S e^{-\lambda t} dt \quad (3-14)$$

$$F = \frac{\rho}{C_0} N e^{\lambda t} \quad (3-15)$$

以上の考察によれば、同種の固化体について溶出性の比較をする場合には、原則的には溶出速度係数に基づくのが合理的であり、また表面の溶解による溶出量は比表面積の小さい場合に小さくなること、溶解が進行しても内部の放射性核種の減衰によって放射性核種の溶出が制限される効果が期待できることなどが明らかである。

溶出速度係数  $\alpha$ は、固化体に接する液が常時更新されるような実験条件下で固化体母材あるいは放射性核種の溶出速度を実測することによって求まるが、完全混合状態の一定体積  $V$ の液中に浸漬し、放射性核種の減衰が無視できるような時間内の液側の濃度変化を測定することによって求めることもできる。こうした場合の放射性核種の溶出速度は液相から固相への復帰を考慮し、その速度係数を  $\alpha'$ 、液側放射能濃度を  $\bar{C}$ とすれば(3-5)式で表わされる。

$$N = \alpha C_0 - \alpha' \bar{C} \quad (3-16)$$

液が平衡濃度  $\bar{C}_e$ に達すれば  $N=0$ 、すなわち  $\alpha C_0 = \alpha' \bar{C}_e$ となるから、液濃度の変化は

$$V \frac{d\bar{C}}{dt} = SN = \alpha' S (\bar{C}_e - \bar{C}) \quad (3-17)$$

となり、表面積の変化を無視すれば、液濃度および $\alpha'$ はそれぞれ (3-8)、(3-9) 式のよう  
に求まる。

$$\bar{C} = \bar{C}_e \left\{ 1 - \exp \left( -\frac{\alpha' S}{V} t \right) \right\} \quad (3-18)$$

$$\alpha' = \frac{V}{St} \cdot \log_e \frac{\bar{C}_e}{\bar{C}_e - \bar{C}} \quad (3-19)$$

したがって、 $\alpha'$ 、 $\bar{C}_e$  が実験的に求まれば  $\alpha C_0 = \alpha' \bar{C}_e$  の関係から  $\alpha$  を算出することができる。なお  
放射性核種の液中濃度が平衡値  $\bar{C}_e$  に達するときには固化体母材の濃度は飽和濃度  $C_0$  に達し  $\alpha\rho = \alpha' C_0$   
なる関係が成立するから、 $\bar{C}_e$  は (3-20) 式によって求めることもできる。

$$\bar{C}_e = \frac{C_0}{\rho} C_e \quad (3-20)$$

ここで  $C_0/\rho$  は固化体単位重量当りの放射エネルギーであり、 $C_e$  は固化体母材が多成分組成のものでなけ  
れば溶解度をもとに推定することができる。

固化体表面の溶解速度が律速因子となるような溶出は、一般的には固化体が硬質で密なもの場  
合に適合するが、その代表的なものはガラス化法による固化体であろう。ガラス化物からの放射性核  
種の溶出に関する研究は溶出率の時間的变化に基づくものが多いが、なかには重量を基準とした溶出  
速度 $F$ や (3-11) 式、(3-12) 式に定義する溶出速度係数  $\alpha$  に相当するものを検討している  
例もある。たとえば合成した TBP-25 の廃液に 2 M の  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  と 0.25 M の  $\text{PbO}$  とを添加し、  
1000°C でカ焼生成せしめたガラス状固化体の corrosion rate (溶出速度  $F$  に相当) として  $2.1$   
 $\times 10^{-6} \sim 2.5 \times 10^{-7} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{d}^{19)}$  また Purex 法によって生成される含アルミニウム廃液のガラス  
化体については  $2 \times 10^{-7} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{d}^{20)}$  流動カ焼法によって生成されるカ焼アルミナを  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 、  
 $\text{PbO}$  と混合し、900°C でガラス化したものについては  $5 \times 10^{-7} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{d}^{21)}$  などの値が測定されて  
いるが、ガラス体の密度を  $2 \sim 3 (\text{g/cm}^3)$  とすれば溶出速度係数  $\alpha$  は  $1.6 \times 10^{-7} \sim 10^{-6} \text{ cm/d}$  の  
値となる。実際には溶出速度は一定でなく初期には幾分大きい、初期にはガラス体表面薄層での内  
部拡散による溶出が生じている可能性も考えられる。しかしガラス化体からの溶出をこうした観点か

ら解析した例は皆無である。さらに可燃性廃棄物焼却後の灰や凝集沈殿処理後のスラッジを、硼砂や $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ などとともに $1100^\circ\text{C}$ でカ焼した粒状ガラスの corrosion rate (溶出速度係数 $\alpha$ に相当)を次式

$$\text{溶出放射能 (cpm/week}\cdot\text{g)}$$

$$\frac{\text{初期放射能 (cpm/g)} \times \text{表面積 (cm}^2\text{/g)} \times \text{密度 (g/cm}^3\text{)}}{\text{}} \quad (3-20)$$

によって算出し、純水中で $10^{-5} \sim 10^{-7}$  cm/week、沸とう海水中では $10^{-4}$  cm/weekの値を得ている<sup>22)</sup>。また流動カ焼法による生成酸化物を石灰、硼砂または硼酸、珪酸塩とともにガラス化したものについて、組成酸化物となる $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ などの比率と leaching rate (溶出速度係数 $\alpha$ に相当)との関係を調べ、図3-27に示すような結果を得ている。

アスファルト固化体からの放射性核種の溶出に関する研究は比較的少なく、それらのうちでも単に溶出率の時間的变化に基づく研究が多いが、なかには表面の溶解として解析している例もある。すなわち中レベルの蒸発濃縮廃液を Mexphalt と $200 \sim 230^\circ\text{C}$ で混合してアスファルト固化したものからの溶出速度は、水道水中で平均 $2 \times 10^{-6}$  g/cm<sup>2</sup>・d<sup>23)</sup>、焼却残灰や種々のスラッジを含有率40%でアスファルト固化したものでは、地下水中で約1年間の平均値が $1.1 \times 10^{-6} \sim 6 \times 10^{-5}$  g/cm<sup>2</sup>・d、海水中で $0.7 \times 10^{-6} \sim 6 \times 10^{-5}$  g/cm<sup>2</sup>・d、などと報告されている。しかし、アスファルト固化体からの溶出速度は一般に時間とともに減少しており、こうした現象を内部拡散理論に基づいて解析する試みもなされている。これらについてはさらに後述する。

## 2) 境界層拡散が律速する過程

固化体の性質としては好ましくないが、固化体の母材が溶解性に富む、あるいは環境水中化学成分との反応によって解離性の物質を形成しやすい場合には、固相から界面液相への移行速度に比べて境界層(拡散層)での拡散速度が相対的に小さくなり、結果として後者の過程によって溶出が支配される現象が生じる。こうした物質移動はFickの法則を適用して取り扱われるが、いま飽和状態にある界面での放射性核種の濃度を $\bar{C}_0$ 、液相拡散係数を $\bar{D}$ 、境界層厚を $\delta$ とし、境界層外の濃度は環境水の流動によって零に保たれるとすれば、溶出速度 $N$ は(3-21)式で表わされる。

$$N = \bar{D} \frac{\bar{C}_0 e^{-\lambda t}}{\delta} = k \bar{C}_0 e^{-\lambda t}$$

(3-21)

$$k = \frac{\bar{D}}{\delta}$$

上式中の $k$ は物質移動係数であるが、 $\bar{D}$ は溶質により大差なく、 $\delta$ は主として境界層外の流速条件によるから、結局 $k$ は固化体の化学的特性には依存せず、主として環境の物理的条件によって決まる。Nernstによれば $\delta$ と流速 $v$ との関係は $\delta = 1/v^n$  ( $n = \frac{1}{2} \sim 1$ )で、多くの場合その値は $10^{-2} \sim 10^{-4} \text{cm}$ となり、<sup>27)</sup>また金属カドミウムとヨードとの反応の測定に基づいて $10^{-3} \text{cm}$ という値<sup>28)</sup>も得られている。一方液相でのイオンや分子、またコロイド粒子の拡散係数は $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$ <sup>29)</sup>であるので $k$ の値はおおよそ $10^{-4} \sim 10^{-1} \text{cm/s}$ となり、ガラス化体の溶解による場合の $\alpha$ に比べてきわめて大きい。

(3-13)式と(3-21)式とは、対象とする律速過程が異なるにもかかわらず同一の形式となっているが、境界層拡散が律速過程となる場合の放射性核種の溶出量 $M$ 、放射性核種の溶出速度 $N$ と固化体母材の溶出速度 $F$ との関係なども、(3-14)式、(3-15)式と同様な形式で表わせる。また溶出実験を、完全混合状態とした一定体積の液中で行なう場合の放射性核種の溶出速度は次式のようになる。

$$N = k(\bar{C}_e - \bar{C}) \quad (3-22)$$

したがって、液濃度の時間変化率、任意時間における濃度、 $k$ を算出するための式などは、それぞれ(3-17)式、(3-18)式、(3-19)式において $\alpha$ を $k$ に置き換えたものになる。なお放射性核種の平衡濃度 $\bar{C}_e$ は、溶解が律速する場合と同様に(3-20)式によって求められる。

### 3-2-3 固化体内での拡散速度によって律速される溶出

一般に液相での、したがってまた境界層での分子やイオンの拡散速度は、固体あるいは多孔体内での拡散速度に比べて大きいから、固化体内部における放射性核種の拡散速度が表面での溶解速度より大きければ内部拡散が溶出を律速する。固化体が多孔性である場合はもちろんのこと、ち密な構造をもち化学的耐性がある場合でもこうした律速過程が生じうる。

#### 1) 非多孔性固化体中放射性核種の拡散溶出

固化体が非多孔性でち密な構造をもつ場合には、放射性核種は固相での拡散移動によって外部へ溶出する。ガラス化体からの溶出については表面溶解のみならず拡散溶出も関与している可能性のあることを先に述べたが、後述するようにアスファルト固化体の場合にはこうした機構が支配的であると考えられている。

固相での拡散速度は一般にきわめて小さく、したがって粉体状、粒状の固化体からの溶出を別とすれば、溶出に関与する内部拡散は固化体表面のごく限られた薄層で生じ、内奥部固相での拡散はほとんど溶出に関与しないと考えることができる。したがってまたこのような溶出機構は、近似的に半無限長固体中の一次元拡散として解析することができるが、拡散移動の過程で生じる放射性核種の自己



減衰と物理化学的な捕捉効果とを考慮し、後者も濃度に比例するものと仮定すると、拡散の基礎方程式は(3-23)式のように表わされる。いま固化体周囲の環境水は流動しているとすれば、表面境界層での拡散速度に比べ内部拡散速度が小さいから固化体表面濃度は零に保たれるが、こうした境界条件を考慮し、図3-28に示すように座標軸をとって拡散方程式を解くと、固化体内濃度分布として(3-25)式が求まる。

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \eta c \\ \eta &= r + \lambda \end{aligned} \right\} \quad (3-23)$$

$$\left. \begin{aligned} c(x, 0) &= c_0 & x \geq 0 \\ c(x, 0) &= 0 & x < 0 \\ c(\infty, t) &= c_0 \\ c(0, t) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (3-24)$$

$$c = c_0 \exp(-\eta t) \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (3-25)$$

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-y^2) dy \quad (3-26)$$

ここに  $c_0$  は固化体中放射性核種の初期濃度、 $D$  は固化体中での拡散係数、 $r$  は捕捉作用の速度係数、 $\lambda$  は崩壊速度定数である。さらに(3-25)式をもとに表面における溶出速度  $N$ 、溶出量  $M$  はそれぞれ(3-27)式、(3-28-1、2)式のように算出される。

$$\begin{aligned} N &= D \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=0} = c_0 \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \exp\left(-\eta t - \frac{x^2}{4Dt}\right) \Big|_{x=0} \\ &= c_0 \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \exp(-\eta t) \end{aligned} \quad (3-27)$$

$\eta \neq 0$  のとき

$$\begin{aligned} M &= \int_0^t N dt = c_0 S \sqrt{\frac{D}{\pi}} \int_0^t \frac{\exp(-\eta t)}{\sqrt{t}} dt = c_0 S \sqrt{\frac{D}{\eta}} \cdot \frac{2}{\pi} \int_0^{\sqrt{\eta t}} \exp(-y^2) dy \\ &= c_0 S \sqrt{\frac{D}{\eta}} \operatorname{erf} \sqrt{\eta t} \end{aligned} \quad (3-28-1)$$

$\eta = 0$  のとき

$$M = 2c_0S\sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (3-28-2)$$

ここに  $S$  は固化体の表面積である。

したがって溶出量についてみると、非放射性物質で拡散の過程で全く捕捉されないもの ( $r + \lambda = 0$ ) の溶出量は時間の  $1/2$  乗に比例して増加するが、放射性核種 ( $r \neq 0$ ) の溶出量は内部での減衰や捕捉によって無限には増加せず、最終的な溶出量  $M_\infty$  は  $c_0S\sqrt{D/r + \lambda}$  となる。また拡散溶出の生じる層の理論上の厚さは無限大であるが、ここで検討している拡散溶出は、ごく小さな厚さの層で急激な濃度勾配のもとに起こることを予想しており、したがって溶出量  $M$  に対応して溶出の完了した層の厚さ  $d = M/c_0S$  を定義し、これをもって溶出進行の近似的な度合を示す指標とすることができる。こうした考え方に基づけば、放射性核種 ( $r \neq 0$ ) の場合の最終的な溶出の深さ  $d_\infty$  は  $\sqrt{D/r + \lambda}$  となる。

溶出が上述のような機構に基づくものであるか否かは、溶出速度  $N$  あるいは溶出量  $M$  を測定してそれぞれ (3-27) 式、(3-28) 式との適合性を検討すればよい。ベルギーの Mol では中レベルの凝集沈殿スラッジ、可燃性廃棄物の焼却残灰や蒸発濃縮液などを Mexphalt によって固化し、円柱状試料中の核分裂生成物が地下水や海水中へ溶出する量を約 1 年間測定するとともに、(3-28-2) 式に基づいて拡散係数<sup>(23)(26)</sup>を求めているが、それらを平均値としてまとめて表 3-22 に示す。拡散係数がアスファルトや浸漬液の種類によって異なる度合は比較的小さいが、固化されるものが溶解性のものである場合、また固化体が放射線照射を受ける場合には  $10 \sim 10^2$  倍の大きさとなり、全体的にみると  $10^{-10} \sim 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{d}$  の値を示している。

一方、算出された拡散係数は必ずしも時間的に一定でなく、時間とともに幾分減少する傾向がみられるが、これは算出の根拠となる式が放射性核種の減衰あるいは捕捉作用を考慮していないものであることによるとも考えられる。つきに前記の拡散係数を用いて、 $^{90}\text{Sr}$  および  $^{137}\text{Cs}$  ( $\lambda = 6.33 \times 10^{-5} \text{ 1/d}$ ) について最終的に溶出の完了する層の厚さ  $d_\infty$  を求める ( $r = 0$  とする) と、

$$d_\infty = M_\infty/c_0S = \sqrt{D/\lambda} = 1.3 \times 10^{-3} \sim 1.3 \times 10^{-2} \text{ cm}$$

となり、アスファルト固化体の場合には溶出の生じる部分の厚さはきわめて小さい。

## 2) 多孔性固化体中放射性核種の拡散溶出

固化体が多孔性で内部における放射性核種の拡散速度が比較的大きい場合には、固化体の内奥部からも拡散溶出するため、固化体の寸法、形状が決まれば固化体表面のみならず内部における境界条件も考慮しなければならない。固化体の形状は球形や各種の多面体とすることも可能であるが、セメン

表3-22 アスファルト固化体中での拡散係数<sup>10)13)</sup>

アスファルトの種類 Mexphalt	固 化 物 性 状	固化体内濃度( $\mu\text{Ci}/\text{cm}^3$ )	浸 漬 液	拡 散 係 数 $D$ ( $\text{cm}^2/\text{d}$ )
50 / 60	化学処理沈殿物	3.1	地下水(交換)	$1.4 \times 10^{-10}$
40 / 50	組成: $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6, \text{Fe}(\text{OH})_3$ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 含水率: 50 % 比放射能: $14.5 \mu\text{Ci}/\text{g}$	3.1	海水(交換)	$2.5 \times 10^{-10}$
20 / 30		3.1		$2.5 \times 10^{-10}$
10 / 20		3.1		$2.5 \times 10^{-10}$
50 / 60		3.1		$2.5 \times 10^{-10}$
40 / 50		3.1		$4 \times 10^{-10}$
20 / 30		3.1		$4 \times 10^{-10}$
10 / 20		3.1		$4 \times 10^{-10}$
50 / 60		3.1		$0.8 \times 10^{-10}$
40 / 50	"	3.1	蒸留水(交換)	$0.8 \times 10^{-10}$
20 / 30	"	3.1		$2.2 \times 10^{-10}$
10 / 20	"	3.1		$2.1 \times 10^{-10}$
20 / 30	焼却残灰(比放射能: $1.5 \mu\text{Ci}/\text{g}$ )	2.1	地下水(流動)	$8.7 \times 10^{-10}$
20 / 30	"	2.1	海水(交換)	$1.4 \times 10^{-9}$
10 / 20	蒸発濃縮液(比放射能: $1.5 \mu\text{Ci}/\text{g}$ )	2.1	地下水(流動)	$8.7 \times 10^{-8}$
10 / 20	組成: $\text{NaNO}_3, \text{Na}_2\text{SO}_4$	2.1	海水(交換)	$1.1 \times 10^{-8}$
10 / 20	蒸発濃縮液を処理(組成: $\text{NaNO}_3,$	2.1	地下水(流動)	$3.5 \times 10^{-8}$
10 / 20	$\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6, \text{Ca}_3\text{PO}_4$ )	2.1	海水(交換)	$2.8 \times 10^{-7}$
R85-25	化学処理沈殿物	2.6	地下水(流動)	$1 \times 10^{-8}$
R85-25 (照射)*	"	2.6	"	$2 \times 10^{-7}$
R85-25	"	2.6	海水(交換)	$3 \times 10^{-10}$
R85-25 (照射)	"	2.6	"	$1 \times 10^{-7}$
10/20 (Block, 1801)	"	$3.7 \times 10^{-2}$	地下水(地中実験)	$3 \times 10^{-9}$

(注): \*  $10^9$  rad 照射、浸漬液温度:  $15^\circ\text{C}$

ト固化体やアスファルト固化体をはじめ、多くはドラム缶状に成型されることが予想され、また拡散は 3 次的に起こるが解析上の困難もあるので、ここではまず円柱状固化体側面からの溶出を取りあげる。

円柱座標で表わした拡散方程式は、内部における放射性核種の減衰および捕捉作用を考慮すると (3-29) 式のように示される。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( D r \frac{\partial c}{\partial r} \right) - (r + \lambda) c \quad (3-29)$$

D、r、 $\lambda$  は 1) において述べた通りである。ここで側面の環境水が流動しているとすれば、境界層での拡散速度は内部拡散速度に比べて大きいため、固化体表面での放射性核種の濃度は零と考えてよく、また固化体中心軸における濃度勾配も零であるから初期、境界条件は (3-30) 式のように表わされる。

$$\left. \begin{aligned} c(r, 0) &= c_0 & |r| \leq R \\ c(R, t) &= 0 \\ \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=0} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (3-30)$$

ここに R は固化体の半径、 $c_0$  は固化体内部の初期濃度である。拡散係数 D を一定とし、(3-1) 式をこれらの条件に基づき Laplace 変換法によって解くと、内部の濃度分布は (3-31) 式となるが、これをもとに固化体側面からの溶出速度 N、溶出量 M と固化体内初期量  $M_0$  との比、すなわち溶出比はそれぞれ (3-32) 式、(3-33) 式のように表わされる。

$$\frac{c}{c_0} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 J_0 \left( \frac{r}{R} \beta_n \right)}{\beta_n J_1(\beta_n)} \exp \left\{ - \left( \frac{D \beta_n^2}{R^2} + \eta \right) t \right\} \quad (3-31)$$

$$\begin{aligned} N &= -D \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=R} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 c_0 D}{R} \frac{J_1 \left( \frac{r}{R} \beta_n \right)}{J_1(\beta_n)} \exp \left\{ - \left( \frac{D \beta_n^2}{R^2} + \eta \right) t \right\} \Big|_{r=R} \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 c_0 D}{R} \exp \left\{ - \left( \frac{D \beta_n^2}{R^2} + \eta \right) t \right\} \end{aligned} \quad (3-32)$$

$$\begin{aligned} \frac{M}{M_0} &= \frac{2 \pi R h \int_0^t N dt}{\pi R^2 h c_0} \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4 D}{(D \beta_n^2 + R^2 \eta)} \left[ 1 - \exp \left\{ - \left( \frac{D \beta_n^2}{R^2} + \eta \right) t \right\} \right] \end{aligned} \quad (3-33)$$

$$\eta = r + \lambda$$

(3-34)

$J_0, J_1$  : それぞれ第1種0次、1次のBessel函数

$\beta_n$  :  $J_0(\beta) = 0$  の根       $R$  : 固化体半径

$D$  : 内部拡散係数       $h$  : 固化体の高さ

$c_0$  : 内部初期濃度       $r$  : 捕促作用の速度係数

$\lambda$  : 崩壊速度係数

上式によれば、溶出速度  $N$  は初期には  $2c_0D/R$  の値であり時間とともに減少する。また長時間経過後の溶出比は内部で放射性核種が減衰するため1とはならず

$$\frac{M_\infty}{M_0} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{\beta_n^2 + R^2 \eta/D} \quad (3-35)$$

となり、最終的に溶出する放射能量  $M_\infty$  の大きさは  $R^2 \eta/D$  の値と初期量によって決まる。また  $\gamma = 0$  であれば  $D$  あるいは核種の半減期 ( $= 0.693/\lambda$ ) の変化が  $M_\infty$  に及ぼす影響度は同一である。なお数値計算結果に基づく溶出速度や溶出量についての具体的な論議は、次小節以降において述べる。

以上の解析は、固化体表面濃度が零とみなせる程度に内部拡散速度が境界層拡散速度よりも小さい場合を対象としているが、境界層拡散も同時に溶出の律速過程となる場合 (図3-29) には、初期および境界条件は (3-36) 式のように表わされる。

$$\left. \begin{aligned} c(r, 0) &= c_0 \quad |r| < R \\ \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=0} &= 0 \\ D \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=R} &= -\frac{\bar{D}}{\delta} c(R, t) = -kc(R, t) \\ k &= \frac{\bar{D}}{\delta} \end{aligned} \right\} \quad (3-36)$$

ここに  $\bar{D}$  は境界層での拡散係数、 $\delta$  は境界層の厚さ、したがって  $k$  は境界層での物質移動係数であり、表面における境界条件は固化体表面から溶出する速度が境界層外部へ輸送される速度に等しいことを示したものである。さて (3-25) 式の条件によって (3-29) 式を解き、固化体内濃度分布、溶出速度、溶出比を求めるとそれぞれ (3-37) 式、(3-38) 式、(3-39) 式のようにな

る。

$$\frac{c}{c_0} = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2KJ_0\left(\frac{r}{R}\beta_m\right)}{(K^2 + \beta_m^2)J_0(\beta_m)} \exp\left\{-\left(\frac{D\beta_m^2}{R^2} + \eta\right)t\right\} \quad (3-37)$$

$$N = -D \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=R} = Kc(R, t)$$

$$= \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2K^2 c_0 D}{R(K^2 + \beta_m^2)} \exp\left\{-\left(\frac{D\beta_m^2}{R^2} + \eta\right)t\right\} \quad (3-38)$$

$$\frac{M}{M_0} = \frac{2\pi RH \int_0^t N dt}{\pi R^2 H c_0}$$

$$= \sum_{m=1}^{\infty} \frac{4}{(1 + \beta_m^2/K^2)(\beta_m^2 + R^2\eta/D)} \left[1 - \exp\left\{-\left(\frac{D\beta_m^2}{R^2} + \eta\right)t\right\}\right] \quad (3-39)$$

$$\left. \begin{aligned} \beta J_1(\beta) - KJ_0(\beta) &= 0 \\ K &= \frac{kR}{D} \end{aligned} \right\} \quad (3-40)$$

ここに  $\beta_m$  は (3-40) 式の根、 $K$  は無次元数であるが、 $k$  は先に述べたように  $10^{-1} \sim 10^{-4} \text{ cm/s}$  の範囲の値、固相拡散係数は液相拡散係数より小さく  $D < 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  であるから、 $R$  を  $30 \text{ cm}$  (ドラム缶半径) とすると  $K > 300$  となる。ところで  $J_1(\beta)$  および  $J_0(\beta)$  は  $-1 \sim 1$  間の減衰振動函数であり、また上式の計算にあたって  $\beta_m$  は  $10 \sim 100$  までの大きさのものを採用すれば十分な精度が得られるから、 $K \geq 10^3$  となるような場合を考えると、(3-40) 式の根  $\beta_m$  は近似的に  $J_0(\beta) = 0$  の根  $\beta_m$  とみなすことができ、また  $(\beta_m/K)^2$  も無視しうるから、(3-39) 式は (3-33) 式と同一内容の式になる。したがって1つの目安ではあるが、 $K \geq 10^3$  となるような場合には表面境界層における拡散は内部拡散に関与せず、固化体表面濃度は零に保たれると考えてよい。またそのような場合の内部拡散係数は、 $k$ 、 $R$  として上述の値を用いるとすれば  $3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  以下となる。

3-3 セメント固化体中  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{60}\text{Co}$  の溶出機構<sup>30) 31)</sup>

### 3-3-1 緒 言

セメント水和物への吸着、結合性が低く、溶出性に富むと推定される  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ , またセメント水和物への吸着性に富む放射性核種のうち代表的なものとして  $^{60}\text{Co}$  をとりあげ、これらを含むセメント固化体を作成し、水道水あるいは海水中に浸漬して溶出率や溶出速度を観測するとともに、前小節において述べた理論に基づいて溶出機構を解析した。

### 3-3-2 実験方法

#### 1) 放射性核種を含む練り混ぜ水の調製

約 1 mCi の  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{60}\text{Co}$ , 0.5 mCi の  $^{90}\text{Sr}$  をそれぞれポリエチレンビン中の純水 2 ℓ に添加し、保存中や液の採取時にコロイド吸着や交換吸着の生じることを防止するため、HCl によって pH を約 3 に調整した。このうちから無担体の練り混ぜ水として使用するために一部を分取し、残りの液のそれぞれには  $\text{CsNO}_3$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  のいずれかを担体として加え濃度を  $10^{-3}\text{M/L}$  とした。以下ではこれらを単に原液と呼ぶ。各原液の濃度は、水道水あるいは海水により 1,000 倍に希釈したものをガスフローカウンターによって測定し、その放射能強度をもとに算出した。希釈の方法は、100 ml を 10 倍に希釈したのちさらに 10 ml を 100 倍するという操作によるものであり、希釈液の pH は約 3 に調整した。それぞれの核種の原液濃度を表 3-23 に示すが、溶出実験を水道水および海水中で行なう場合には放射能測定に関する吸収条件が異なることを考慮し、海水に浸漬させる固化体中の放射能量を求める場合には、海水で希釈して求めた原液濃度を用いた。

表 3-23

放 射 性 核 種	希 釈 液	原 液 濃 度 (cpm/ml)
$^{137}\text{Cs}$	水 道 水	$7.456 \times 10^5$
	海 水	$5.793 \times 10^5$
$^{90}\text{Sr}$	水 道 水	$2.746 \times 10^5$
	海 水	$2.599 \times 10^5$
$^{60}\text{Co}$	水 道 水	$7.426 \times 10^5$
	海 水	$4.528 \times 10^5$

## 2) 試料固化体の作成

水・セメント比 ( $W/C$ ) を 35~60% にとって放射性核種を含む原液とポルトランドセメントとを練り混ぜ、図 3-30 に示すような塩化ビニール製円筒型枠に打設し、型枠の内径に等しい直径と小孔とを持つ塩化ビニール円板を上面から押し込んで、試料の寸法を高さ 5 cm、直径 3.4 cm とした。型枠はそれぞれビニール袋に入れて密封し、1 週間室温養生したのちに試料を脱型してその上下面に塩化ビニール板を接着した (エポキシ樹脂系接着剤を使用)。こうした試料を 1 つの  $W/C$  に対して 3~8 個作成し、湿度 100% の容器内に保存して乾燥を防ぎ、いずれも総養生期間が 2 週間をこえない時期にそれぞれ異なった実験に供した。

つぎに試料中に含まれる放射性核種の量は次のようにして算出した。すなわち打込み直後と養生後に型枠を含めて試料の重量を測定し、水漏れがなく重量に変化のないもののみを採用するとともに、試料重量と  $W/C$  とから試料中の原液量を、したがって放射能量を算出した。また  $W/C$  の大きいものはブリージングを生じたが、脱型前にブリージング水を除去し、その量と放射性核種の濃度を測定して放射能量を算出し、これを差し引いて試料中放射能量を求めた。その量は  $W/C$  によって異なり、 $2\pi$  ガスフローカウンターの測定効率を 50% とすれば、 $^{137}\text{Cs}$  の場合は 1 個当たりおよそ 18~22  $\mu\text{Ci}$ 、 $^{90}\text{Sr}$  の場合は 6~8  $\mu\text{Ci}$ 、 $^{60}\text{Co}$  の場合は 19~27  $\mu\text{Ci}$  であった。

## 3) 溶出実験

### (i) 境界層拡散の影響に関する実験

$^{137}\text{Cs}$  を含む  $W/C$  が 40% の試料固化体を 4 本のガラス管内に懸垂し (図 3-31)、2 連式低流量ポンプ 2 台を用いて水道水および海水を 2 段階の流量で送水した。流出液はポリエチレンビンに受け、適当な時間間隔で貯留量と液中の  $^{137}\text{Cs}$  の濃度を測定して溶出量を求めた。なお平均流量、ガラス管壁と固化体表面との間隔をもとに算出した表面平均流量は、1.16、3.02  $\text{cm}^3/\text{min}$  であった。また別に 1 個の試料を 800 ml の水道水を含む容量 1 l のポリエチレンビンの中に浸漬し、水道水を更新するたびに濃度測定を行なって溶出量を算出した。試料をガラス管内に懸垂した装置と試料を含むポリエチレンビンは架台を用いて恒温水槽内に設置し、実験期間中の水温を 20~23°C に維持した。

また  $^{60}\text{Co}$  を含む  $W/C$  が 40% の固化体を容量 1 l のポリエチレンビン内に固定し、ビンには水道水 800 ml を入れてさらにこれを恒温水槽 (水温 20~23°C) 内に固定した。恒温水槽は 2 槽を用い、図 3-32 に示すような装置によってそれぞれ平均 7.9、3.8  $\text{cm}^3/\text{min}$  の速度で往復運動させ、ビン内の水道水を振蕩するとともに、浸漬液は 3~4 日毎に更新し、 $^{60}\text{Co}$  の濃度を測定



して溶出量を算出した。また試料を含むポリエチレンビン1個は、上述した静置恒温水槽内に入れて溶出実験を行なった。

#### (ii) 長期溶出実験

$^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{60}\text{Co}$  のいずれかを含み  $\frac{W}{C}$  が 35 ~ 60% の試料固化体を、300 ml の水道水あるいは海水を含むポリエチレンビン中に浸漬し、一部はそのまま放置し、他は初期には1 ~ 3日毎に、後期には1 ~ 2週間毎に浸漬液を更新して溶出量を測定した。ポリエチレンビンは流出入部に越流壁を有する水槽に入れ、夏期には水道水を流して冷却し、冬期には流入部に定温ヒーターを設置して水温を制御した。その結果実験期間を通じて水温は 20 ~ 25 °C となった。

#### (iii) 温度、圧力の影響に関する実験

800 ml の水道水を含むポリエチレンビン中に、 $\frac{W}{C}$  が 40% で  $^{137}\text{Cs}$  を含む試料固化体を浸漬し、20 °C の恒温水槽および 3 °C の冷蔵庫内に静置して溶出実験を行なった。浸漬液の交換は1 ~ 4日間隔で行ない、その場合には同温度の水道水を用いた。

また容量 1 l のポリエチレンビンの中腹部分を切断して高さを減じ、試料固化体の体積 (約  $54\text{ cm}^3$ ) を除いた空間部分が約 800 ml であるような容器を作成した。これに試料と水温 20 °C の水道水とを入れて内蓋、外蓋で密封し、内部水温を 20 °C とした水圧タンク (第2章第4節参照) 内に設置し、 $300\text{ Kg/cm}^2$  の水圧下で溶出実験を行なった。浸漬液の交換は1 ~ 4日間隔で行なったが、実験期間が冬期であったため浸漬液の水温は一定にならず、実際には 14 ~ 20 °C の範囲内を変化した。なお水圧の減少は最大  $5\text{ Kg/cm}^2$  程度であった。

以上(i)~(iii)の実験を通じて、海水は福井県美浜海岸で採取したもの (京都市Y水族館提供) をガラスウールでろ過して使用した。

#### 3-3-3 溶出に対する境界層拡散速度の影響

$^{137}\text{Cs}$  はセメント水和物に対して全く交換吸着性がなく、また  $^{60}\text{Co}$  は逆に吸着性の高い代表的な放射性核種であるが、セメント固化体からのこれらの溶出が境界層における拡散によって律速されるとするならば、境界層の厚さを小さく、したがって (3-21) 式に示す物質移動係数を大きくすることによって溶出量も増大すると考えられる。一般に境界層厚  $\delta$  と流速  $v$  との間には  $\delta = \frac{1}{2}n$  ( $n = \frac{1}{2} \sim 1$ ) なる関係があるから、溶出量  $M$  と  $v$  との関係は  $M \propto v^n$  となるはずである。

図 3-33 には、 $^{137}\text{Cs}$  を含むセメント固化体の表面流速を変えた場合の溶出比の変化を示すが、水道水の中への溶出をみると流速が零と  $1.16\text{ cm/min}$  の場合とでは9日間にわたって溶出比に差がみられない。表面流速が  $1.16\text{ cm/min}$  に比べて 2.6 倍になると、溶出比は 9 日後において約

10%増加しているが、境界層拡散が律速しているとすれば60~100%程度の増加となるはずである。海水中への溶出は水道水中への溶出に比べて幾分小さいが、表面流速の増大による溶出比の変化の割合は水道水の場合とほぼ同様である。固化体中の $^{137}\text{Cs}$ は海水、水道水中へ9日間で10~20%溶出しており、表面状態に変化のないことも考慮すると、内部の $^{137}\text{Cs}$ が拡散によって溶出していると考えられるが、内部拡散速度が小さいために表面境界層における拡散が溶出の全過程に影響する度合はきわめて小さいといえる。

図3-34には $^{60}\text{Co}$ を含む固化体の浸漬液(水道水)を振蕩あるいは静置した場合の溶出比を示す。静置したものに比べて振蕩したものの溶出比は幾分大きい、振蕩速度の変化による溶出比の変化は有意であるとは認めがたい。 $^{60}\text{Co}$ は20日間で0.05%が溶出するにすぎず、また溶出量も一次的に増加していることから、固化体表面の溶解や微視的な破壊によって溶出が支配されて境界層拡散は無関係であり、振蕩による溶出量の増加は固化体表面への物理的な影響の結果であるといえる。振蕩速度の大小が溶出にほとんど影響しない原因は、往復運動による振蕩速度の大小と振蕩の強度とが、本実験の場合は必ずしも比例していないためであると考えられる。

### 3-3-4 長期溶出実験の結果と溶出機構の解析

#### 1) 長期溶出実験結果についての全般的な考察

試料固化体のうち水道水に浸漬したものは、約1年後(溶出量の測定は約100日間)においても外観土の変化は認められなかったが、海水中に浸漬したもののうち $\frac{W}{C}$ が35%以外のものは、固化体表面に何らかの変化が生じた。すなわち浸漬後2~3日で固化体表面に白色結晶が析出し、その程度は $\frac{W}{C}$ が大きく海水の交換を行なわないものほど顕著であった。とくに海水非交換、 $\frac{W}{C}$ が65%の固化体のうちの一部のものは、約1ヶ月後には結晶層に亀裂が生じ、以後亀裂の進行とともに結晶層と固化体表面との剝離も生じてついには全面が崩壊するにいたった。一般にモルタルやコンクリートが海水に接触すると、セメント中の $\text{CaA}(=3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3)$ と海水中の $\text{SO}_4^{2-}$ との化合によって $\text{C}_3\text{A}\cdot3\text{CaSO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$ の形の複塩結晶、いわゆるセメントバチルスが表面や間隙中で形成され、表面腐食の一因となるが、本実験でもこうした結晶生成によって配合の貧乏、したがって空隙性の大きい固化体の表面が破壊したと考えられる。

つぎに $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{60}\text{Co}$ の水道水中と海水中(交換、非交換)への溶出状態を、溶出比一時間曲線としてそれぞれ図3-35~3-37、3-38~3-40、3-41~3-43に示す。

#### (i) $^{137}\text{Cs}$ の溶出

浸漬液が水道水、海水でこれを交換する場合、また海水であって交換しない場合のいずれにおい

ても、 $^{137}\text{Cs}$ の溶出は固化体の $\frac{W}{C}$ によって異なり、 $\frac{W}{C}$ の小さいものほど溶出比が小さい。 $\frac{W}{C}$ はセメントペーストの空隙性を支配するものであるから、 $^{137}\text{Cs}$ の溶出は固化体の空隙率によって支配されるといえる。また両対数紙上に示した溶出比曲線は $\frac{W}{C}$ の大きさ、浸漬条件にかかわらずほぼ平行であり、溶出が同様な機構に基づくものであることを示している。

また担体共存の有無は $^{137}\text{Cs}$ の溶出に無関係である。セメント中には化学的性質の類似したK、Naが存在するためであり、また $10^{-3}\text{M}_{\text{L}}$ 程度の濃度では固化体の物理的構造に差異が生じないためである。

浸漬条件と溶出との関係をみると、海水中に浸漬したものの方が液の交換、非交換にかかわらず同一時点で溶出比が小さい。この原因としては、海水の溶存塩の濃度が高いために固化体から液側への濃度勾配にもとづく溶出が抑制される、また海水中化学成分とセメント成分との反応の結果、固化体の細孔構造が変化する、などのことが考えられる。したがって固化体が海水に接触する場合の問題点は、海水に対する耐食性に限定される。

いずれにしても $^{137}\text{Cs}$ はセメント水和物への交換・吸着性がないため溶出性が大きく、100日後における溶出率は水道水の場合に40～65%、海水の場合に35～55%にも達する。しかも表面に破壊がないから、 $^{137}\text{Cs}$ の溶出は固化体内部からの拡散によるものと考えられる。また浸漬液の交換、非交換にかかわらず溶出速度がほぼ同じであることは、固化体表面から浸漬液中へかけての濃度勾配が溶出速度に無関係であること、すなわち境界層が存在するとしてもそこにおける拡散が溶出を支配するものではないことを示し、これはまた3-3-3における結果と一致する。

#### (ii) $^{90}\text{Sr}$ の溶出

$^{137}\text{Cs}$ の場合と同様に $\frac{W}{C}$ が大きい場合に溶出比も大となり、 $10^{-3}\text{M}_{\text{L}}$ の濃度の担体が共存しても溶出には影響がなく、また溶出比の増加の傾向も一部の試料を除けば浸漬条件にかかわらず同一である。 $\frac{W}{C}$ 60%の固化体を海水に浸漬して放置した場合の溶出比は、50日以後において急速に増大しているが、これは前述したように表面の破壊によるものである。

$^{90}\text{Sr}$ の溶出は浸漬液の交換、非交換にかかわらず同程度であるが、 $^{137}\text{Cs}$ の場合と異なって海水に浸漬した場合には水道水の場合に比べて溶出比が幾分大きい。この現象は濃度勾配による拡散溶出の抑制、あるいは微視的内部構造の変化などによっては説明することができない。100日後の $^{90}\text{Sr}$ の溶出率は、水道水中で3～5%、海水中で5～8%であり、 $^{137}\text{Cs}$ の場合に比べて約 $\frac{1}{10}$ である。したがって $^{137}\text{Cs}$ とは異なり $^{90}\text{Sr}$ の多くはセメント固化体の固相に固定された状態で存在すると推定されるが、海水中成分が固化体内に浸入して $^{90}\text{Sr}$ の固定性を減ずるというような機構が存在する可能性もある。固化体内にあってセメント水和物と結合状態にないものは、

$^{137}\text{Cs}$ の場合と同様に内部拡散によって溶出するものと考えられる。

(iii)  $^{60}\text{Co}$ の溶出

$^{60}\text{Co}$ の溶出速度はきわめて遅く、100日後の溶出率は水道水あるいは海水に浸漬してこれを交換した場合にそれぞれ0.04~0.2%、0.05~0.09%、海水に浸漬して放置した場合には0.05~0.3%となっている。これは同一時点における $^{137}\text{Cs}$ の溶出率の約 $\frac{1}{500} \sim \frac{1}{200}$ にあたる。全体的にみて $\frac{W}{C}$ の大きいものほど溶出率も大きい、なかには順位の逆転するものもありまた溶出速度の変動の著しいものもある。溶出量が少ないために測定誤差が累積されている可能性が考えられる。

$10^{-3}\frac{M}{L}$ の担体が共存することの影響、および浸漬条件による溶出速度の差異は明確でないが、 $\frac{W}{C}$ が60%で海水中に放置したものの溶出比は、表面の崩壊により10~100日にかけて他のものよりも大きくなっている。しかし崩壊部分の体積から計算される溶出比と実測溶出比とは約2桁異なっており、崩壊が生じて崩壊部分に含まれていた大部分の $^{60}\text{Co}$ は引き続き固相にあることがわかる。

$^{60}\text{Co}$ はセメントミルク中で水酸化コロイドを形成し、セメント水和物結晶に強固に結びつきうる核種であり、セメント固化体中では移動性に乏しく、溶出は主として固化体表面の溶解や破壊によって起こると考えられる。したがってまた $\frac{W}{C}$ による溶出速度の差異は、 $\frac{W}{C}$ によってセメント水和物の物理化学的特性が異なることを示すものである。

2) 溶出機構の解析

(i)  $^{137}\text{Cs}$ の溶出機構

すでに得た実験結果によれば、セメント固化体中の $^{137}\text{Cs}$ の溶出は固化体母材の溶解や境界層拡散に支配されず、内部拡散によって律速されているものと推定される。したがってまたこの推定が正しいとするならば、本実験における $^{137}\text{Cs}$ の溶出比の変化は(3-33)式によって表わされることになる。ところで $^{137}\text{Cs}$ は液相ではイオン状で存在するから内部間隙において吸着その他の捕捉作用を受けない( $r \doteq 0$ )と仮定すると、(3-33)式中の $\eta$ は $^{137}\text{Cs}$ の崩壊速度定数 $\lambda$ のみによって定まり、 $\eta = \lambda = 1.898 \times 10^{-3} \frac{1}{\text{d}}$ となる。さらに試料固化体の半径 $R$ を1.7 cmとし、 $J_0(\beta) = 0$ の根 $\beta_n$ として $\beta_1$ から $\beta_{60}$ までの値を用い、時間 $t$ をパラメータ、拡散係数 $D$ を変数として電子計算機によって(3-33)式を計算した。 $t = 2, 5, 10, 20, 50, 100$ 日に対する $\frac{M_t}{M_0} - D$ 曲線を図3-44に示す。 $t$ の上記の値に対する $\frac{M_t}{M_0}$ を実験的に求めるならば、その値に対応する $D$ が曲線上で求めるとともに、溶出が(3-33)式で表わされ

るものであるならば、その異なる値に対して求めたDはそれぞれ一致するはずである。

表 3-24 セメント固化体中  $^{137}\text{Cs}$  の拡散係数

( $D \times 10^8 \text{ cm}^2/\text{s}$ )

浸漬条件	水・セメント比	溶 出 時 間 (日)						
	(%)	2	5	10	20	50	100	平 均
水道水 (交換)	60	9.0	8.5	7.4	6.8	5.2	4.6	6.9
	50	7.1	6.0	5.4	5.0	3.8	3.3	5.1
	40	4.5	4.2	3.6	3.2	2.6	2.3	3.4
	35	3.5	3.4	2.9	2.6	2.1	1.9	2.7
	50※	6.4	6.0	3.5	5.0	3.8	3.3	4.7
海水 (交換)	60	7.0	7.5	6.2	5.3	4.0	3.0	5.5
	50	5.5	5.5	4.7	3.6	2.4	1.7	3.9
	40	6.0	4.7	4.2	3.3	2.0	1.4	3.6
	35	2.8	4.0	2.9	2.4	1.5	1.0	2.4
	50※	5.5	5.8	4.7	3.9	3.0	2.4	4.2

※ 担体を含まない場合 (他は  $10^{-3}\text{M}_{\text{Li}}$  の担体を含む)

表3-24には、水道水および海水中に浸漬して液を交換した場合について、上述の方法によって求めた拡散係数を示す(海水中に放置した固化体は表面状態に変化が生じたため、これらに関する検討は省略する)。溶出時間2~100日に対して拡散係数は必ずしも一定でなく、後期に得られる値は初期の約 $\frac{1}{2}$ となっているが、通常拡散係数はそのオーダーが問題とされるものであり、上記のような変動範囲にあれば比較的よい一致を示しているものと解釈できる。いま $\frac{W}{C}$ が40%の固化体を水道水に浸漬した場合に得られた拡散係数の平均値、 $D=3.4 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ を用いて理論溶出比を計算し、実測の溶出比曲線と比べてみると、図3-45に示すように両者は100日もの長期の間きわめてよく一致している。時間別に得た拡散係数の変動巾からみて水・セメント比や浸漬条件が異なる場合でも、平均値を用いて計算された理論溶出比は実測値によく一致するものと推定される。

以上のことからセメント固化体中の $^{137}\text{Cs}$ の溶出は、Fickの法則にもとづく固化体内拡散によって起こると同時に拡散のみによって律速され、また拡散の過程で物理化学的な捕捉作用を受けないことなどが明らかである。内部拡散を支配するものは拡散係数であるが、これはまた固化体の細孔構造によって異なり、 $\frac{W}{C}$ の大きいもの、したがって空隙率の大きいものほど拡散係数も大きい。それぞれの固化体の空隙率(次節図3-74 参照)と拡散係数との関係を図3-46に示す。

一般に多孔体内における拡散は空隙率のみならず空隙の形状や連続性によっても支配されるが、

これらを考慮して多孔体内拡散の難易を表わす指標として diffusivity  $\phi$ , tortuosity factor  $\tau$  などが次式のように定義されている。

$$\phi = \frac{D}{\bar{D}} = \frac{f}{\tau} \quad (3-41)$$

ここに  $D$  は多孔体内拡散係数、 $\bar{D}$  は液相拡散係数、 $f$  は空隙率である。 $C_s$  の液相拡散係数は  $20^\circ\text{C}$  で  $2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 、本実験で得たセメントペースト中拡散係数は、 $\frac{W}{C}$  が  $35 \sim 60\%$  の範囲で  $2.4 \times 10^{-8} \sim 6.9 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  であるから、diffusivity  $\phi$  は  $1.2 \times 10^{-3} \sim 3.4 \times 10^{-3}$  となる。さらに空隙率を用いて tortuosity factor  $\tau$  を求めると  $1.3 \times 10^2 \sim 2.5 \times 10^2$  となる。

上式からも明らかなように、 $\tau$  は多孔体内拡散の難易を支配する因子のうち空隙率以外のもの、たとえば空隙形状や連続性などの影響を定量的に表わしているが、セメントペーストでほぼ一定であるので、セメントペースト中の  $C_s$  の拡散係数は空隙率を知れば容易に求まることになる。またこうした考え方は  $C_s$  のみならず、他の多くのイオン性物質についても適用できる。

#### (ii) $^{90}\text{Sr}$ の溶出機構

$^{90}\text{Sr}$  の溶出比は全般的にみて  $^{137}\text{Cs}$  の場合の約  $\frac{1}{10}$  であり、また溶出比曲線の勾配が幾分ゆるやかであることなどが特徴的である。いま、固化体内部の  $^{90}\text{Sr}$  はすべて溶出可能な状態にあるとし、1例として  $\frac{W}{C}$  が  $40\%$  の固化体を水道水に浸漬し、液を交換した場合の実測の溶出比に対応する内部拡散係数を図3-44を用いて求めると、 $t=2, 5, 10, 20, 50, 100$  日における値はそれぞれ  $1.1 \times 10^{-9}, 7 \times 10^{-10}, 4.5 \times 10^{-10}, 3.3 \times 10^{-10}, 2.0 \times 10^{-10}, 1.1 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$  となり、初期と後期とにおいて大きさに1桁の差異が生じるとともに  $^{137}\text{Cs}$  の内部拡散係数に比べると約2桁小さい。しかしすでに述べたとおり、 $^{90}\text{Sr}$  は  $^{137}\text{Cs}$  と異なり、セメント水和物結晶生成の段階で幾分かが固相に移行するから、硬化したセメントペースト内では相当部分が結晶内にほぼ固定されており、間隙水中にあるものや結晶から比較的離脱しやすいものが内部拡散によって溶出すると考えるのが妥当であろう。

いま固化体内にある  $^{90}\text{Sr}$  の量  $M_0$  のうち固相に固定されているものを  $M_f$ 、溶出可能な状態にあるものを  $M_m$ 、また溶出量を  $M_t$  とすれば、溶出可能な  $^{90}\text{Sr}$  についてみた溶出比  $\frac{M_t}{M_m}$  は

$$\frac{M_t}{M_m} = \frac{M_t M_0}{1 - M_f M_0} = \frac{1}{\epsilon} \frac{M_t}{M_0} \quad (3-42)$$

となる。ここで  $\epsilon$  は溶出可能な  $^{90}\text{Sr}$  の割合 ( $0 < \epsilon \leq 1$ ) であるが、 $\frac{M_t}{M_m}$  と  $\frac{M_t}{M_0}$  との関係

を両対数紙上でみると、 $M_t/M_0$  曲線に対数目盛上で  $\log 1/\varepsilon$  に相当する長さだけ溶出比の軸にそって上方に平行移動したものが  $M_t/M_m$  曲線となる。

ところで溶出可能な  $^{90}\text{Sr}$  が内部拡散のみによって溶出するものとすれば、イオンの種類による内部拡散係数の差異は小さくて、 $^{90}\text{Sr}$  と  $^{137}\text{Cs}$  との拡散係数はほぼ等しいとみなすことができ、また両者の崩壊速度定数もほとんど等しいから、 $M_t/M_m$  は  $^{137}\text{Cs}$  の  $M_t/M_0$  曲線にほぼ一致するはずである。そこで  $W/C$  が 40% の固化体を水道水に浸漬し、液を交換した場合の  $^{90}\text{Sr}$  の  $M_t/M_0$  曲線を、これが同様な条件のもとで得た  $^{137}\text{Cs}$  の  $M_t/M_0$  曲線と初期 (1 日後) において一致するよう、上向きに平行移動して  $^{90}\text{Sr}$  の  $M_t/M_m$  曲線を求めると、図 3-45 中に点線で示す曲線となる。すなわち  $^{90}\text{Sr}$  の  $M_t/M_m$  曲線は  $^{137}\text{Cs}$  の  $M_t/M_0$  曲線と比べて勾配が小さく、時間とともに下方へずれている。この原因としては、固化体の間隙が主として  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の過飽和液で占められていることから、溶出可能な  $^{90}\text{Sr}$  のうちにはコロイド状の  $^{90}\text{Sr}(\text{OH})_2$  も存在し、これらのうちのある部分が間隙壁への衝突、吸着によって拡散の過程で除去されるような機構の存在が考えられる。

そこで  $^{90}\text{Sr}$  の内部拡散係数を  $3.4 \times 10^{-8} (\text{cm}^2/\text{s})$ 、 $R=1.7 (\text{cm})$  とし、 $t$  をパラメータ、 $\eta$  を変数にとって  $^{137}\text{Cs}$  の場合と同様に (3-33) 式を計算し、図 3-47 に示すような  $M_t/M_m - \eta$  曲線を作成するとともに、実測の  $M_t/M_0$  曲線を平行移動して得た  $M_t/M_m$  曲線 (図 3-45) 上で  $t=2, 10, 50, 100$  (日) に対応する  $M_t/M_m$  を求め、さらにこれらの値に対応する  $\eta$  の値を  $M_t/M_m - \eta$  曲線上で読み取ると、上記のそれぞれの  $t$  に対して  $\eta$  は  $2.3 \times 10^{-2}$ ,  $4.9 \times 10^{-2}$ ,  $3.4 \times 10^{-2}$ ,  $3.2 \times 10^{-2} (1/d)$  となる。これらの変動巾は比較的小さく、これはまた  $^{90}\text{Sr}$  の拡散溶出の過程で濃度に比例した除去が行なわれていることを示すが、 $\eta$  の平均値  $3.46 \times 10^{-2} (1/d)$  と上述の  $D$  および  $R$  の値を用いて計算した  $M_t/M_m$  曲線も、実測に基づく  $M_t/M_m$  曲線によく一致する (図 3-45)。

以上の解析結果を要約すれば、セメント固化体中の  $^{90}\text{Sr}$  のうちにはイオンないしはコロイド状で存在して溶出可能なものと、固相に固定されて溶出にほぼ無関係なものとがあり、前者は Fick の法則に基づく拡散によって溶出するが、その過程には濃度に比例した捕捉機構が存在することになる。 $W/C$  が 40% の固化体の場合では、内部に固定されている  $^{90}\text{Sr}$  の割合を求めると約 90% (3-42 式および図 3-44 をもとに算出)、捕捉作用に関する速度定数  $r (= \eta - \lambda)$  は約  $3.3 \times 10^{-2} (1/d)$  となる。セメントペースト硬化体中の  $\text{Ca}$  はほとんどが結晶中の成分であり、遊離の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  も多くが固体として存在するから、 $\text{Ca}$  と化学的性質の類似した  $\text{Sr}$  の

大半が固相にあるという結果は妥当なものと考えられる。

### (iii) $^{60}\text{Co}$ の溶出機構

$^{60}\text{Co}$  の溶出速度は  $^{137}\text{Cs}$  や  $^{90}\text{Sr}$  の場合に比べてきわめて小さく、内部からの拡散溶出として説明することは全く不可能である。いま  $\frac{W}{C}$  が 40% および 50% の固化体を海水に浸漬し、液を交換した場合について、 $^{60}\text{Co}$  の溶出速度指標として  $\frac{N}{M_0}$  を求めると、図 3-48 に示すように  $\frac{N}{M_0}$  は時間とともに減少して約 30 日以後には一定となる。この事実は初期には固化体表面薄層からの拡散溶出も起こるが、30 日以後には、表面の溶解あるいは剝離に基づく溶出が支配的であることを示している。後期の  $\frac{N}{M_0}$  の値は、 $\frac{W}{C}$  が 40%、50% のいずれの場合も約  $5 \times 10^{-8}$  ( $1/\text{cm}^2 \cdot \text{d}$ ) であるから、

$$\frac{N}{M_0} = \frac{\alpha}{V} \quad (V: \text{固化体体積})$$

なる関係を基に溶出速度係数  $\alpha$  を算出すると、 $2.3 \times 10^{-6}$  ( $\text{cm}/\text{d}$ ) となる。この値はセメントペーストの溶解速度を示すものであるから、 $^{60}\text{Co}$  のみならずセメント水和物に対して吸着性の高い  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{95}\text{Zr}$  などを含む固化体にも適用できると考えられる。

### 3-3-5 溶出に対する温度、圧力の影響

以上の実験は温度約 20℃、大気圧のもとで行なったが、固化体の深海投棄を想定すれば溶出速度に対する水温および水圧の影響が問題となる。図 3-49 には、大気圧下で水温を 20℃ および 3℃ とした場合、水圧 (ゲージ圧)  $300 \frac{\text{Kg}}{\text{cm}^2}$  のもとで水温を 15~20℃ とした場合の  $^{137}\text{Cs}$  の溶出 ( $\frac{W}{C}$  40% の試料固化体) 比曲線を示す。圧力の増大および温度の低下が溶出速度に及ぼす影響は、後者の方が幾分大きい、いずれの場合でも  $\frac{W}{C}$  の影響度に比べて小さい程度のものである。

圧力や水温の変化は、固化体内部の微視的構造や分子やイオンのブラウン運動に基づく移動性に影響を及ぼすが、これらを総括的に内部拡散係数に対する影響として評価することもできる。図 3-44 を用いて 3-3-4 で述べたような方法によって、異なる時間における拡散係数を求めると、表 3-25 のような値が得られる。

平均値でみると水温が 20℃ から 3℃ に低下することによって  $D$  は約  $\frac{2}{5}$  に、水圧が大気圧から  $300 \frac{\text{Kg}}{\text{cm}^2}$  に増加することによって約  $\frac{1}{2}$  に減少しているが、オーダーには無関係な変化であって比較的小さいといえる。



表 3-25

固化体内拡散係数に対する水温、圧力の影響

 $D (\times 10^8 \text{ cm}^2/\text{s})$ 

実験条件		時間 (日)			
圧力	温度	2	5	10	平均
大気圧	20℃	4.4	4.4	4.1	4.3
	3℃	2.1	1.8	1.3	1.7
300 ( $\frac{\text{Kg}}{\text{cm}^2}$ )	20℃	3.0	2.1	1.9	2.3

液相での拡散係数と温度との関係については数少ないながら実測値もまとめられているが、圧力との関係についてはほとんど実測例は見当らず、またいずれについても気相拡散の場合のような厳密な理論は展開されていない。一般的にいて拡散係数は温度、溶媒の粘性、溶質の濃度などに依存するが、Nernst - Einstein , Stokes - Einstein やこれらの理論をさらに発展させた Eyring の理論、また経験要素を加味した Wilke の式などによれば、液相拡散係数は絶対温度に比例し、粘性係数に逆比例する。<sup>32) 33)</sup> 経験的には粘性係数が圧力の増加とともに増大することが知られており、したがって拡散係数は逆に減少することになるが、粘性係数の圧力および温度に対する理論的な依存機構はまだ解明されていない。

### 3-4 塩類、化学処理沈殿物、無機イオン交換体とともにセメント固化された $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{90}\text{Sr}$ の溶出

#### 3-4-1 緒言

放射性廃液中にイオンとして存在する  $^{137}\text{Cs}$  や  $^{90}\text{Sr}$  は、セメント固化体中においても溶出性に富んだ状態で存在するため、処理を施して固相に除去したのち固化することが望ましいが、固相に分離濃縮された  $^{137}\text{Cs}$  や  $^{90}\text{Sr}$  がセメント固化体中においても固相に安定に存在するか否かが大きな問題となる。こうした観点から第2節においては、各種の沈殿処理によって生じた沈殿物の化学的安定性や、粘土鉱物のイオン交換性能がまずセメントミルク中において維持されうるか否かを実験的に検討した。しかし、セメントの水和反応がさらに進行した段階では安定性がそこなわれる可能性もあり、本小節では  $^{90}\text{Sr}$  を含む炭酸カルシウム沈殿、 $^{137}\text{Cs}$  を含むフェロシアン化ニッケル沈殿や vermiculite をセメント固化し、溶出実験を行なうことによってそれらの安定性を調べるとともに、前処理による溶出防止の効果について考察した。

### 3-4-2 実験方法

#### 1) 塩類を含む固化体からの溶出に関する実験

1価から3価の代表的な金属塩として $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ をとりあげた。一般に溶媒1Kgに溶けている溶質のモル数を重量モル濃度(m)と呼んでいるが、ここでは水1Kgに溶けている塩の当量数を重量当量濃度(n)と定義し、上記の塩の重量当量濃度が4n、0.5n、0.2nとなるように、また水・セメント比が40%、一部のものは75%となるよう、塩、 $^{137}\text{Cs}$ あるいは $^{90}\text{Sr}$ を含む原液(前小節の実験で使用したものと同一)およびセメントを練り混ぜた。塩のうちには結晶水を含むものがあるため、3者の重量配合比は表3-26に示すようなものとした。塩および放射性核種を含むセメントペーストは、前小節で述べた方法によって試料固化体とし、水道水および海水中に浸漬するとともに液を交換して約100日間溶出実験を行なった。試料固化体中の放射エネルギーはセメントペースト中における原液の割合と試料固化体の重量とをもとに算出した。

表 3-26 塩、原液、セメントの配合

塩	添 加 重 量 (g)			水/セメント (%)	重量当量濃度 (n)
	塩	原 液	セメント		
$\text{NaNO}_3$	34.0	100	250	40	4
	1.7	100	250	40	0.2
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	70.848	150-21.6※	200	75	4
	2.367	100-0.72※	250	40	0.2
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	6.734	100-2.70※	250	40	0.5
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	6.253	100-2.70※	250	40	0.5

※ 添加する塩に含まれる結晶水量

#### 2) 炭酸カルシウム沈殿、フェロシアン化ニッケル沈殿を含む固化体からの溶出に関する実験

$^{90}\text{Sr}$ を含む原液(担体濃度 $10^{-3} \text{ M}_{\text{L}}$ 、pH3)100mlに0.1N-NaOHを1ml加えて中和し、さらに4Nの $\text{Na}_2\text{CO}_3$ と $\text{CaCl}_2$ とをそれぞれ8ml、7mlあるいは4ml、3ml添加して $^{90}\text{Sr}$ を共沈除去した。ついて上澄液16mlあるいは8mlを採取して東洋ろ紙No. 50でろ過するかたわら、沈殿物を含む残りの100mlにはセメント285.7gを加え(水・セ

メント比35%)で練り混ぜ、前述と同様な方法で試料固化体を作成した。ろ過液はその放射能を測定し、薬剤添加による液量変化を考慮して除去率を求め、これをもとに練り混ぜ液中の $^{90}\text{Sr}$ の放射能量を算出するとともに、試料固化体中の練り混ぜ液の量から固化体中の $^{90}\text{Sr}$ の量を求めた。

また $^{137}\text{Cs}$ を含む原液(担体濃度 $10^{-3}\text{M/L}$ , pH3)50mlに0.2N- $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 35mlと0.3N- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 25mlとを加えて沈殿物を生成させ、攪拌状態で10mlを採取するとともにこれをろ紙No.5Cでろ過した。残りの100mlは水・セメント比35%の配合で練り混ぜて試料固化体を作成した。ろ過液はその放射能を測定して除去率を求め、これと採取液量とをもとに練り混ぜ液中の放射能量を算出し、ついで試料固化体中の $^{137}\text{Cs}$ の放射能量を求めた。

$^{90}\text{Sr}$ あるいは $^{137}\text{Cs}$ を含む試料固化体は、水道水あるいは海水に浸漬するとともに液を交換して約60日間の溶出実験を行なった。

なお炭酸カルシウム沈殿法による $^{90}\text{Sr}$ の除去率は、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ および $\text{CaCl}_2$ の濃度がそれぞれ0.276N、0.242Nのとき99.96%であり、また0.148N、0.111Nのときは99.94%であった。フェロシアン化ニッケル沈殿法による $^{137}\text{Cs}$ の除去率は、 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ および $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ の濃度がそれぞれ0.064N、0.068Nという条件のもとで99.85%であった。

### 3) vermiculite を含む固化体からの溶出に関する実験

粒径が18~25meshで自然乾燥状態のvermiculite 100gを $^{137}\text{Cs}$ を含む原液400mlに浸漬し、攪拌混合後24時間放置して交換平衡に達せしめた。その後上澄液を除去するとともにvermiculiteはガラス円筒に移し、純水によって洗浄したのち再び取り出して自然乾燥させた。上澄液および洗浄液は量と放射能との測定を行ない、これらをもとに分配係数や交換吸着させた放射能量を算出した。その結果、交換平衡時の分配係数は1308 ( $\frac{\text{ml}}{\text{g}}$ )、交換吸着量は $3.153 \times 10^6 \text{ cpm/g}$ であった。

乾燥させたvermiculiteは、セメント:水:vermiculiteの重量比15:9:2 ( $\frac{W}{C} = 60\%$ , vermiculite/C = 13.3%)にとって練り混ぜた。試料固化体の作成、溶出実験方法は2)と同じである。

#### 3-4-3 実験結果および考察

##### 1) 塩類を含む固化体からの $^{137}\text{Cs}$ および $^{90}\text{Sr}$ の溶出

(I)  $^{137}\text{Cs}$  の溶出

塩を含む試料固化体を水道水あるいは海水中に浸漬した場合の  $^{137}\text{Cs}$  の溶出比曲線をそれぞれ図 3-50, 3-51 に示す。浸漬液が海水の場合には水道水の場合に比べて全体的に溶出比が幾分小さく、 $^{137}\text{Cs}$  の拡散溶出の推進力が海水中の塩分濃度によって抑制されていることを示している。

塩の種類や固化液中の塩の重量当量濃度 (n) 別に溶出状態を観察すると、100 日後の溶出比の大小関係は水道水中浸漬の場合に

$$4n - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \gg 0.5n - \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 > 4n - \text{NaNO}_3 \div$$

$$0.2n - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 > 0.5n - \text{Al}(\text{NO}_3)_3 > 0.2n - \text{NaNO}_3$$

海水中浸漬の場合には

$$4n - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \gg 0.5n - \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 > 4n - \text{NaNO}_3$$

であって他の固化液の場合の溶出比はほぼ等しい。 $4n - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  溶液を固化したものは、水・セメント比が 75% であるため他のもの (40%) に比べて多孔性に富み、また  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  の溶出によって多孔化が促進されたものと考えられる。水・セメント比が同一のものの中では、 $4n - \text{NaNO}_3$  溶液を固化した場合よりも  $0.5n - \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  溶液を固化した場合の溶出比の方が大きいことが注目される。塩類結晶や水酸化物に対する  $\text{Cs}$  の吸着性はほとんどないから、溶出比の大きいものはより多孔性であるといえよう。

つぎに水・セメント比が 40% で塩を含まない場合の溶出比 (図 3-35, 3-36) と塩を含む場合の溶出比とを 100 日後において比べると、 $0.5n$  の  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  溶液を固化したものは、浸漬液の種類によらずわずかに高い溶出比を示すが、他の場合はほとんど等しいかあるいは低い溶出比となっている。すなわち固化液中に  $4n$  あるいは  $0.2n - \text{NaNO}_3$ ,  $0.2n - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $0.5n - \text{Al}(\text{NO}_3)_3$  などが共存することによって固化体の空隙性が増加することではなく、逆により密な構造になるものと考えられる。

表 3-27 には海水中に浸漬した場合のそれぞれの固化体について求めた内部拡散係数を示す。 $4n - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  を固化液としたものから  $^{137}\text{Cs}$  の拡散係数は、他の場合に比べて約 1 桁大きい。

表 3-27

塩を含むセメント固化体中における  $^{137}\text{Cs}$  の拡散係数

(海水中に浸漬)

固化液中の塩とその重量当量濃度	水・セメント比 (%)	拡散係数 ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )		
		5 日	50 日	平均
4 n - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	75	$3.6 \times 10^{-7}$	—	$3.6 \times 10^{-7}$
0.5 n - $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$	40	$6.4 \times 10^{-8}$	$2.8 \times 10^{-8}$	$4.6 \times 10^{-8}$
4 n - $\text{NaNO}_3$	40	$4.6 \times 10^{-8}$	$1.5 \times 10^{-8}$	$3.0 \times 10^{-8}$
0.2 n - $\text{NaNO}_3$	40			
0.5 n - $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	40			
0.2 n - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	40	$2.3 \times 10^{-8}$	$1.1 \times 10^{-8}$	$1.7 \times 10^{-8}$

(ii)  $^{90}\text{Sr}$  の溶出

水道水あるいは海水中に浸漬した場合の溶出比曲線をそれぞれ図 3-52, 3-53 に示す。

$^{137}\text{Cs}$  の場合と異なり、 $^{90}\text{Sr}$  の溶出比は水道水に浸漬した場合よりも海水に浸漬した場合に幾分大きく、この現象は塩を含まない固化体の場合と同じである。塩の種類と濃度別に 80 日後の溶出比を比較すると、浸漬液の種類にはかわりなく、

$$4 \text{ n} - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \gg 0.5 \text{ n} - \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cong$$

$$0.5 \text{ n} - \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 > 4 \text{ n} - \text{NaNO}_3 > 0.2 \text{ n} - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 >$$

$$0.2 \text{ n} - \text{NaNO}_3$$

の順となり、4 n -  $\text{NaNO}_3$  溶液を固化したものよりも 0.5 n の  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  や  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  を固化したものからの溶出比の方が大きいことがとくに注目される。こうした傾向は  $^{137}\text{Cs}$  の場合においても観察されたとおりであり、また同様な原因に基づくものと考えられる。

水・セメント比が 75% である 4 n -  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  溶液固化体は別として、水・セメント比 40% のもとで塩の共存の有無が溶出に及ぼす影響をみると、浸漬条件にかかわらず塩を含む場合の溶出率は含まない場合に比べて小さく、100 日後において 5% 以下である。したがって  $^{137}\text{Cs}$  の溶出について得られた結果に基づき、塩を含むことによって固化体の空隙性が増大する

ことはないとするれば、塩を含まない場合と同様に約90%以上の $^{90}\text{Sr}$ が固化体内部において固定された状態で存在するものと推定される。

2) 炭酸カルシウム沈殿、フェロシアン化ニッケル沈殿を含む固化体からの $^{90}\text{Sr}$ あるいは $^{137}\text{Cs}$ の溶出

(i)  $^{90}\text{Sr}$ の溶出

炭酸カルシウム沈殿とともにセメント固化した $^{90}\text{Sr}$ の溶出比曲線を図3-54に示す。水道水あるいは海水に浸漬した場合の溶出比はほとんど同じであるが、固化体液中 $^{90}\text{Sr}$ の処理の程度によって溶出比に差が生じている。すなわち $\text{Na}_2\text{CO}_3$ および $\text{CaCl}_2$ の濃度をそれぞれ0.148 N, 0.111 Nとして固化液を処理した場合には、40日以前における溶出速度は比較的大きいが、70日後においてほぼ平衡に達して溶出率は約6.5%を示す。一方、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ および $\text{CaCl}_2$ の濃度を約2倍にした場合には全体的に溶出速度が低下し、70日後の溶出率は約2%となる。処理による除去率は99.94~99.96%であり、したがって上記の溶出率は処理によって結晶化された $^{90}\text{Sr}$ が再溶出した割合を示すものと考えてよい。また処理による除去率の差はほとんどなく、したがって溶出率の差は結晶化された $^{90}\text{Sr}$ の安定性の差を示していると考えてよい。こうした差が生じた原因としては、a) 固化体内における炭酸カルシウム沈殿の安定性が沈殿結晶の濃度によって異なる、b) 沈殿結晶の安定性は同じであるから含まれる $^{90}\text{Sr}$ の比放射能( $^{90}\text{Sr}/\text{CaCO}_3$ )が異なる、c) 沈殿結晶中のSrとCaとの安定性が相異なること、などが考えられるが、支配的な原因は比放射能の相異であるものと推定される。

(ii)  $^{137}\text{Cs}$ の溶出

フェロシアン化ニッケル沈殿とともに固化した $^{137}\text{Cs}$ の溶出比曲線を図3-55に示す。 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ の濃度をそれぞれ0.064 N, 0.068 Nとして固化液を処理した場合の $^{137}\text{Cs}$ の除去率は99.85%であり、 $^{137}\text{Cs}$ のほとんどが結晶状態で固化されている。しかるに水道水および海水中に浸漬したものは、70日後においてそれぞれ22%、17%の溶出率を示す。したがってフェロシアン化ニッケル沈殿結晶は、セメント水和反応の進行過程で多くが再分解されるものと推定される。

イオン状の $^{137}\text{Cs}$ を同一水・セメント比(35%)で固化したものからの溶出率(図3-35、36)と比べた場合、処理したのち固化したものからの溶出率は70日後において15%だけ低く、溶出比曲線の傾きはほぼ同じである。これらのことから(3-42)式を用いて内部で安定に固定されている $^{137}\text{Cs}$ の割合を求めると、水道水および海水に浸漬した場合にそれぞれ40%、47%

となる。したがって、セメント固化体内でのフェロシアン化ニッケル沈殿の安定性は比較的低いといえる。

### 3) vermiculite を含む固化体からの $^{137}\text{Cs}$ の溶出

溶出比曲線を図3-56に示す。浸漬条件によらず溶出率はきわめて小さく、70日後において約1%に達するにすぎない。vermiculite 単位重量当りの  $^{137}\text{Cs}$  の吸着量は約  $3\mu\text{Ci}$  で比較的多量であるが、セメント固化体内においても vermiculite に対する  $\text{Cs}$  の選択的交換吸着性が維持されている。したがってセメント固化体内で  $\text{Cs}$  を固定する方法としては、vermiculite のみならず glauconite など、 $\text{Cs}$  に対する交換吸着性の高い粘土鉱物によって処理したのち固化する方法、固化の際に添加使用する方法などが有効となる。

## 3-5 化学処理沈殿物を含む含水硬化樹脂（ゲル）中の $^{137}\text{Cs}$ , $^{90}\text{Sr}$ , $^{60}\text{Co}$ , $^{106}\text{Ru}$ の溶出

### 3-5-1 緒言

アクリルアミドその他のモノマーの水溶液重縮合体である含水硬化樹脂は、塩や不溶物が共存する場合でも安定に、しかもきわめて簡単な操作によって形成させることができ、濃縮放射性廃液やスラッジなどをゲル化するという特殊な目的に対していくつかの有望な条件を備えている。第2章第3節では主としてゲル形成方法について検討したが、本小節では水酸化第2鉄沈殿、炭酸カルシウム沈殿、シアノ鉄複塩沈殿などとともに含水硬化樹脂中に封入した  $^{60}\text{Co}$  ,  $^{106}\text{Ru}$  ,  $^{90}\text{Sr}$  ,  $^{137}\text{Cs}$  などの溶出性を調べ、ゲル中での沈殿物の安定性、ひいてはゲル化法の安全性を検討する。

### 3-5-2 実験方法

#### 1) ゲルの作成

##### (i) $^{60}\text{Co}$ , $^{106}\text{Ru}$ を含むゲル

実廃水処理によって生成された水酸化第2鉄スラッジ（京都大学原子炉実験所提供、比重1.025）4.5 mlを内径6 cmのガラス製平底付円筒（以下容器）に入れ、 $^{60}\text{Co}$ あるいは $^{106}\text{Ru}$ 原液1 mlを加えてからマグネチックスターラーによって10分間攪拌した。さらに攪拌状態でアクリルアミドを主剤とする共重合剤、ディメチルアミノプロピオニトリル（促進剤）、過硫酸アンモニウム（開始剤）をそれぞれ5%、2%、1%（いずれも重量%）の濃度となるよう添加し、反応開始の直前に攪拌を止めて表面の平滑なゲルを形成せしめた。また同様な方法によって水酸化第2鉄スラッジのみをゲル化し、バックグラウンド測定に供した。ゲル中の放射エネルギーは、 $^{60}\text{Co}$  ,  $^{106}\text{Ru}$

の原液をpH約3とした水道水で500倍に希釈し、その濃度を2πガスフローカウンターによって測定して求めた。

### (ii) $^{90}\text{Sr}$ を含むゲル

水道水48 mlと $^{90}\text{Sr}$ の原液1 mlを容器に入れて攪拌し、これより1 mlを採取してから4 Nの $\text{Na}_2\text{CO}_3$  および  $\text{CaCl}_2$  をそれぞれ1 mlずつ加え、引き続き、5分間急速攪拌、20分間緩速攪拌した。さらに攪拌状態で沈殿結晶を含む液5 mlを採取し、これを東洋ろ紙No.50でろ過するとともに、容器内の液を上述と同様な方法によってゲル化した。

また初期の採取液はさらに100倍に希釈し、これとろ過液との $^{90}\text{Sr}$ の濃度を測定し、薬剤添加や液の採取による液量変動を考慮して除去率とゲル中の放射エネルギーを求めた。

### (iii) $^{137}\text{Cs}$ を含むゲル

$^{137}\text{Cs}$ を含む水道水48 mlと $^{137}\text{Cs}$ の原液1 mlを容器に入れて攪拌し、これより1 mlを採取してから0.2 Nの $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  と  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  とをそれぞれ1 mlずつ加え、以後は $^{90}\text{Sr}$ の場合と同様にして攪拌、液の採取、ゲル化を行ない、また初期の採取液の希釈、放射能測定も同様に行なって除去率やゲル中の放射エネルギーを求めた。

## 2) 溶出実験

ゲルの上面および容器の内面を一定量の水道水によって洗浄し、新たに水道水100 mlを加えて容器を恒温(20℃)水槽に入れ、以後は定期的に水道水を交換して液の放射エネルギーを測定した。ゲル中の初期の放射エネルギーは洗浄によって除去された量を差し引いて求め、溶出量と初期量とから溶出比を算出した。初期の放射エネルギーは、2πガスフローカウンターの測定効率を50%とすれば、 $^{60}\text{Co}$ ,  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  の場合にそれぞれ5.51  $\mu\text{Ci}$ ,  $\frac{6.02\mu\text{Ci}}{3.59}$   $\mu\text{Ci}$ , 3.68  $\mu\text{Ci}$ であった。

## 3-5-3 実験結果の解析および考察

### 1) 解析方法

含水硬化樹脂は耐酸、耐アルカリ性能が高く、したがってゲル内部の放射性核種が溶出する場合は内部拡散によるものと考えられる。3-3-3におけると同様に、拡散過程で濃度に比例した捕捉が行なわれると仮定すると、一次元で考えた輸送の基礎式は(3-23)式となり、本実験ではゲル上の液を交換していることを考慮すると、初期境界条件は(3-43-1~3)式のように表わされる。



$$c(x, 0) = \begin{cases} c_0 & 0 \leq x \leq L \\ 0 & L < x \end{cases} \quad (3-43-1)$$

$$c(L, t) = 0 \quad (3-43-2)$$

$$\left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=0} = 0 \quad (3-43-3)$$

ここに $c$ および $c_0$ は、ゲル中における任意時間および初期の放射性核種の濃度、 $L$ はゲル層の厚さである。

(3-23) 式を(3-43) 式の条件のもとで解いて濃度分布を、またこれをもとに溶出速度 $N$ 、溶出比 $\frac{M_t}{M_0}$ を求めるとそれぞれ(3-44)、(3-45)、(3-46) 式が得られる。

$$\frac{c}{c_0} = \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{2n-1} \cdot \cos \frac{(2n-1)\pi x}{2L} \cdot \exp \left\{ - \left( \frac{(2n-1)^2 \pi^2 D}{4L^2} + \eta \right) t \right\} \quad (3-44)$$

$$N = -D \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=L} = \frac{2C_0 D}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left\{ - \left( \frac{(2n-1)^2 \pi^2 D}{4L^2} + \eta \right) t \right\} \quad (3-45)$$

$$\frac{M_t}{M_0} = \frac{S \int_0^L N dt}{c_0 L S} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{8}{(2n-1)^2 \pi^2 + 4L^2 \eta} \left[ 1 - \exp \left\{ - \left( \frac{(2n-1)^2 \pi^2 D}{4L^2} + \eta \right) t \right\} \right] \quad (3-46)$$

$\eta$ が存在すると数値解析が困難であるのでこれを無視すると、溶出比は次式のように無次元時間 $T$ のみの函数として表わされる。

$$\frac{M_t}{M_0} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} \left[ 1 - \exp \left\{ - \frac{(2n-1)^2 \pi^2}{4} T \right\} \right], \quad (\eta=0) \quad (3-47)$$

$$T = \frac{Dt}{L^2}, \quad \eta = r + \lambda$$

上式は、 $n$  が大きい場合に  $\frac{1}{(2n-1)^2} \doteq \frac{1}{(2n)^2}$  となり、また指数項が無視できることなどを考慮すると、 $n$  を無限大にまでとって計算することができる。その結果を図3-57に示す。したがって  $D$ ,  $L$  が与えられれば、この図をもとに任意時間  $t$  に対する  $\frac{M_t}{M_0}$  を求めることができる。

## 2) 実験結果および考察

約70日間にわたる溶出実験の結果を図3-58に示す。溶出比は  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  の順で大きい、いずれも数十日以後では増加の割合が減少して平衡値に、すなわち最終溶出比に達する傾向がみられる。この値を図上で大略推定し、逆に最終的に内部に固定されて溶出しえないものの割合を求めると、上記の核種の順でそれぞれ80%, 97%, 97.5%, 99.5%となる。

水酸化第2鉄スラッジとともにゲル相に分散せしめた  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{106}\text{Ru}$  は、ゲル中において約97%が固定されており、スラッジに吸着されずに液相に存在したもの、あるいは吸着されていたもののうちごくわずかな部分が溶出するにすぎない。 $^{90}\text{Sr}$  の場合には、炭酸カルシウムとの共沈 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$  の濃度は0.08N) による初期の除去率が93.4%であったにもかかわらず、ゲル相での固定率は約80%であり、ゲル形成の際に一部の炭酸カルシウムの安定性が失われるようである。 $^{137}\text{Cs}$  の場合はフェロシアン化ニッケル沈殿 ( $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $\text{NiNO}_3$  の濃度は0.004N) による初期の除去率は98.3%であるが、ゲル相での固定率はわずかながら増大し99.5%となっている。フェロシアン化ニッケルの沈殿結晶はきわめて微細であるが、ろ紙No.5Cを通過するような微細なものでもゲル相では移動しえないことを示すものと考えられる。

ゲル相で固定されていない放射性核種は拡散によって溶出すると考えられるが、ゲルの厚さ  $L = 1.7\text{ cm}$  とし、拡散係数  $D$  のいくつかの値に対して求めた理論溶出比曲線を図3-58中に示す。

一方、(3-42)式に示すように、溶出可能な部分についてみた溶出比曲線  $\frac{M_t}{M_m}$  —  $t$  は実測の溶出比曲線  $\frac{M_t}{M_0}$  —  $t$  を両対数紙上で  $\log \frac{1}{\varepsilon}$  ( $\varepsilon$ : 溶出可能なものの割合) の長さだけ上方に平行移動したものになる。そこで図3-58においてそれぞれの溶出比曲線を必要な距離だけ平行移動してみると、 $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{106}\text{Ru}$  の場合は  $D = 5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  とした理論曲線に類似の曲線が得られるが、初期と後期とを除けば一致の度合は低く、また  $^{137}\text{Cs}$  の場合には一致する理論曲線が存在しない。ゲル中にはそれぞれの放射性核種に対して吸着性あるいは化学的結合性の

ある水酸化物や沈殿結晶が分散しており、核種が拡散溶出する過程ではそれらによる捕捉作用も影響していると考えられる。

### 3-6 長期的な溶出と漏出との推定

固化体表面の溶解、表面浅層での拡散、内部拡散によって起こる実際規模の溶出の長期的な様体について、すでに述べた理論や実験結果を基に検討するとともに、容器によって固化体が被覆されている場合の漏出についても考察し、被覆の効果などを論じる。

#### 3-6-1 溶出速度、溶出量に関する考察

##### 1) 固化体表面の溶解に基づく溶出について

単位面積、単位時間当りに溶出する放射性核種の量として定義される溶出速度 $N$ は、(3-13)式に示したように固化体中の放射性核種の減衰によって指数的に減少する。その特性は、溶出速度を無次元化して $\frac{N}{\alpha C_0}$ として表わせば明瞭である。一方、溶出量は溶出速度と溶出に關与する表面積とによって決まるが、表面積の変化は溶出速度に支配される。いま1例として円柱状固化体の側面の溶解による溶出をとりあげると、微小時間 $dt$ の間の固化体半径の変化 $dr$ と、側面単位高さ当りの溶出量 $dM$ との関係は

$$dM = 2\pi r C_0 e^{-\lambda t} dr = \alpha C_0 e^{-\lambda t} 2\pi r dt$$

となるので、これをもとに溶出比 $\frac{M_t}{M_0}$ は次式のように求まる。

$$\frac{M_t}{M_0} = \frac{2\alpha}{\lambda R} \left\{ \left(1 - \frac{\alpha}{\lambda R}\right) (1 - e^{-\lambda t}) + \frac{\alpha t}{R} e^{-\lambda t} \right\} \quad (3-48)$$

また固化体の溶解は $\alpha t = R$ となる時間 $t$ において終わるから、最終的な溶出比 $\frac{M_\infty}{M_0}$ は

$$\frac{M_\infty}{M_0} = \frac{2\alpha}{\lambda R} \left\{ 1 - \frac{\alpha}{\lambda R} \left(1 - e^{-\frac{\lambda R}{\alpha}}\right) \right\} \quad (3-49)$$

となる。ここに $\alpha$ は溶出速度係数、 $\lambda$ は崩壊速度定数、 $R$ は固化体の半径である。 $\lambda$ は $^{90}\text{Sr}$ と $^{137}\text{Cs}$ また $^{60}\text{Co}$ についてそれぞれ $0.0231\left(\frac{1}{y}\right)$ 、 $0.133\left(\frac{1}{y}\right)$ であり、 $\alpha$ はガラス固化体、セメント固化体の場合にそれぞれ $5 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-5}\left(\frac{\text{cm}}{y}\right)$ 、 $7 \times 10^{-4}\left(\frac{\text{cm}}{y}\right)$ であるので、 $R=30\text{cm}$ とすれば、 $\frac{\alpha}{\lambda R}$ は $10^{-5} \sim 6 \times 10^{-3}$ という小さな値になり、(3-

49) 式は近似的に次式のように表わされる。

$$\frac{M_{\infty}}{M_0} \div \frac{2\alpha}{\lambda R}$$

また円柱状ガラス体側面からの  $^{137}\text{Cs}$  や  $^{90}\text{Sr}$  の最終溶出率、円柱状セメント固化体側面からの  $^{60}\text{Co}$  の最終溶出率はいずれも1%以下となる。

## 2) 固化体表面浅層からの拡散溶出について

ガラス化体やアスファルト固化体のように、内部拡散係数がきわめて小さいものからの溶出速度と溶出量はそれぞれ(3-27)、(3-28)式で与えられる。図3-59, 3-60には $\eta$ を0, 0.0231, 0.133 ( $1/y$ )とした場合の  $N/C_0\sqrt{D}$  および  $M/C_0S\sqrt{D}$  の時間的变化を示す。零以外の $\eta$ の値は  $^{137}\text{Cs}$  と  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{60}\text{Co}$  の崩壊速度定数に等しいが、減衰が生じない場合の  $M/C_0S\sqrt{D}$  は両対数紙上で直線的に増加するのに対し、 $^{137}\text{Cs}$  と  $^{90}\text{Sr}$ , また  $^{60}\text{Co}$  の場合にはそれぞれ200年、30年後には平衡に対する。平衡値はいずれの場合にも  $1/\sqrt{\eta}$  となっている。

また固化体の体積を $V$ とすれば溶出比  $\frac{M_t}{M_0}$  は  $M/C_0V$  となるが、規準化した  $M_tV/M_0S\sqrt{D}$  の変化は図3-60に示すものに等しい。

## 3) 内部拡散による溶出について

円柱状固化体側面からの溶出量は(3-33)式によって与えられるが、この式は  $D/R^2$  と  $\eta (=r+\lambda)$  とをパラメーターとしてもについて計算することができる。図3-61には  $D/R^2$  を  $3 \times 10^{-1} \sim 3 \times 10^{-7}$  ( $1/y$ ) の範囲にとり、 $\eta$ を0, 0.0231, 0.133, 0.693 ( $1/y$ )とした場合の溶出比-時間曲線を示す。(3-33)式の計算にあたって  $J_0(\beta) = 0$  の根  $\beta_n$  は  $n=60$  までを用い、計算機(京都大学KDC-2)によって行なった。

上記の  $D/R^2$  の値は、 $R$ が30cmのときには $D$ がおよそ  $10^{-5} \sim 10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$  の範囲の値であることを示し、また $\eta$ の値は、捕捉作用に関する速度係数 $r$ が零である場合には、それぞれ  $^{90}\text{Sr}$  と  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{106}\text{Ru}$  などの崩壊速度定数に等しい。図3-60では拡散係数や崩壊速度定数の大きさの違いによる溶出比の変化が明瞭に示されており、固化の条件や固化体の特性としてそれぞれの値が決まれば、この図によって任意時間におけるおよその溶出率を推定することもできる。たとえば、半径30cmの円柱状セメント固化体からの  $^{137}\text{Cs}$  の溶出率は、内部拡散係数を約  $10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$  とすれば、1, 10, 50, 100年後においてそれぞれ11, 34, 50, 54%であるが、内部拡散係数が  $10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$  であればそれぞれ3, 10, 18, 19%となり、100年以後の溶出率は内部における  $^{137}\text{Cs}$  の減衰のためにほとんど増加しない。ただし固化体の長期

にわたる耐久性の問題は別としている。またアスファルト固化体のように溶出に關与する部分が比較的表面淺層にある場合でも、嚴密な溶出比は(3-33)式によって表わされ、したがって図3-61による推定が可能であるが、内部拡散係数が $10^{-15} \sim 10^{-12} \text{cm}^2/\text{s}$  ( $10^{-10} \sim 10^{-7} \text{cm}^2/\text{d}$ )程度であるので100年間にわたって溶出率は0.1%以下となる。

つぎに円柱状セメント固化体中の $^{90}\text{Sr}$ の溶出については、捕捉作用に關する速度係数 $r$ と崩壊速度定数 $\lambda$ との和が $10 \frac{1}{\text{y}}$  ( $3.46 \times 10^{-2} \frac{1}{\text{d}}$ )もの大きさをもつため、内部拡散係数が $^{137}\text{Cs}$ と同様に $10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ 程度であっても1~100年間の溶出率は10%を越えず、拡散係数が $10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ であれば2%を越えないことが図3-61に基づいて推定される。なお当然のことながら、以上の推定は固化体内にあって溶出可能な放射性核種を対象としたものであり、固定されたものがあれば溶出率はさらに小さくなる。

固化体条件の選定や固化法の安全性を検討する場合に、最終溶出率を指標とするのも一つの方法であろう、(3-35)式に示すように最終溶出率は $\eta R^2/D$ の大きさによって決まるが、これとの關係を図3-62に示す。この図を用いれば、任意の $D$ ,  $R$ ,  $\eta$ の値に応じて最終溶出率を求めることができる。

以上の解析と考察は、固化体表面境界層での拡散速度が内部拡散速度に影響しないという假定に基づくものである。この假定は、セメント固化体、アスファルト固化体などのように内部拡散係数が比較的小さいものについて正当であることはすでに3-2-2においても述べたが、さらに内部拡散係数の大きい固化体があるとすれば、溶出比は(3-39)式によって求めなければならない。図3-63には、 $D/R^2$ が $3 \times 10^{-4} (\frac{1}{\text{y}})$ の場合について、 $\eta$ を0, 0.0231, 0.131 ( $\frac{1}{\text{y}}$ )とし、 $K = kR^2/D$ を $10 \sim 10^4$ の範囲にとった場合の溶出比一時間曲線を示す。なお(3-40)式の根 $\beta_m$ は、 $K$ のそれぞれの値について電子計算機により $n=30$ まで求め、これを用いて(3-39)式の計算を行なった。

図によって明らかなように $K$ が10である場合の溶出比は100年間にわたって他の場合と0.1以内の差を示すが、 $K$ が $10^2$ ,  $10^3$ である場合の差はきわめて小さく、 $10^3$ と $10^4$ の場合はほとんど一致する。さらに $K$ が $10^3$ 以上の場合の溶出比は、境界層拡散を考慮しない場合の溶出比(図3-61,  $D/R^2 = 3 \times 10^{-4} (\frac{1}{\text{y}})$ )に一致することが注目される。計算結果の図示は略すが、こうした傾向は $D/R^2$ が $10^{-2} \sim 10^{-8} (\frac{1}{\text{y}})$ である場合においてみられた。 $\alpha$ や $D$ がとりうる大きさの範囲を考慮すれば、種々の固化体からの拡散溶出について、 $K > 300$ となることはすでに述べたが、この事実および以上の結果によれば、固化体からの拡散溶出に關する限りほとんどの場合境界層拡散の影響は無視できることになる。

### 3-6-2 容器からの漏出

放射性廃棄物を含む投棄容器が完全不透水性であれば、容器に破壊が生じない限り漏出は起こらないが、コンクリート製容器のように多孔性のもものでは、破壊が生じなくとも容器壁中の拡散によって漏出する可能性がある。

以下ではこのような機構による漏出を解析的に検討するとともに、被覆処理の効果についても考察する。ただし、解析上の制約もあるので一次元的な漏出現象として取り扱う。

#### 1) 固化体と容器壁あるいは被覆とにおける拡散が律速する場合の漏出

セメント固化体をコンクリート製容器に封入する場合、あるいはアスファルト固化体表面が放射性物質を含まないアスファルトによって被覆処理されているような場合には、固化体と容器壁あるいは被覆中（以下では容器も被覆とみなす）における拡散が漏出を律速する。いま固化体と被覆とにおける拡散係数が等しいと仮定すると、一次元の拡散輸送の基礎式は(3-23)式で示され、さらに簡単にするために固化体内外部の境界条件を無視するならば、初期条件は(3-50)式で表われ、濃度分布は(3-51)式のようになる。

$$c(x, 0) = \begin{cases} c_0 & x \leq 0 \\ 0 & 0 < x \end{cases} \quad (3-50)$$

$$\frac{c}{c_0} = \frac{e^{-\eta t}}{2} \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (3-51)$$

$$\operatorname{erfc}(z) = 1 - \operatorname{erf}(z)$$

ここで環境水に接する部分の表面積を $S$ とすれば被覆がない場合の溶出速度 $N(0, t)$ 、溶出量 $M(0, t)$ は(3-52)、(3-53)式のように求まる。

$$N(0, t) = \frac{c_0 \sqrt{D}}{2\sqrt{\pi t}} e^{-\eta t} \quad (3-52)$$

$$M(0, t) = \frac{c_0 S \sqrt{D}}{2\sqrt{\pi}} \operatorname{erf} \sqrt{\eta t} \quad (3-53)$$

また厚さ $L$ の被覆の表面での漏出速度 $N(L, t)$ と漏出量 $M(L, t)$ は(3-54)式、(3-55)式のように求まる。

$$N(L, t) = \frac{c_0 \sqrt{D}}{2\sqrt{\pi t}} e^{-\eta t} e^{-\frac{L^2}{4Dt}} = N(0, t) e^{-\frac{L^2}{4Dt}} \quad (3-54)$$

$$M(L, t) = S \int_0^t N(0, t) e^{-\frac{L^2}{4Dt}} dt \quad (3-55)$$

したがって以上のような解析法に基づくならば、漏出速度に対する被覆の効果は  $\exp(-\frac{L^2}{4Dt})$  の大きさに評価され、漏出量に対する効果は (3-55) 式と (3-53) 式との比で表わされる。いま  $\frac{L^2}{D}$  を 10 (y),  $\eta$  を 0, 0.0231 ( $\frac{1}{y}$ ) とれば  $\frac{M}{c_0 S \sqrt{D}}$  の時間変化は図 3-64 のようになる。 $\eta$  が後者の値をとる場合についてみると、約 35 年間にわたり被覆した場合の値は被覆のない場合の 50% 以下であり、最終的な値も 60% 以内である。被覆をコンクリートとしその内部拡散係数を  $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  とすれば、被覆の厚さは約 2 cm と考えていることになり、また  $\eta$  の値は  $^{90}\text{Sr}$  や  $^{137}\text{Cs}$  の崩壊速度定数に相当している。

## 2) 容器壁や被覆中での拡散が律速する漏出

容器内の放射性廃棄物が液体である場合、また固化体であっても溶解性に富む場合、あるいは内部拡散係数が容器壁や被覆（以下両者を被覆と呼ぶ）中での拡散係数に比べて大きい場合には、被覆中での拡散が漏出を律速する。こうした場合には、被覆の内側における放射性核種の濃度は一様であるとみなされるが、さらに漏出量は比較的少なく、漏出による内部の濃度変化も無視できるものとすれば、被覆より内側の濃度は位置的には一様で時間的には放射性崩壊によってのみ減衰すると考えられる。またこうした仮定のもとに漏出を解析すれば、安全側の推定を行なうことにもなる。そこで厚さ  $L$  の被覆の表面を原点にとり、内側方向を座標軸の正の方向にとるとともに、環境水に接する被覆表面の濃度は零に保たれるとすれば、初期および環境条件は次のように表わされる。

$$\left. \begin{aligned} c(x, 0) &= 0 & 0 \leq x < L \\ c(L, t) &= c_0 e^{-\lambda t} \\ c(0, t) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (3-56)$$

ここで被覆中の拡散過程で放射性核種の捕捉が行なわれない ( $r=0$ ) とすれば、輸送の基礎式は (3-23) 中の  $\eta$  を  $\lambda$  におきかえたものとなり、上記の条件をもとに解けば、濃度分布は (3-57) 式のように、また漏出量はそれぞれ (3-58), (3-59) 式のように求まる。

$$\frac{c}{c_0} = e^{-\lambda t} \left\{ \frac{x}{L} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n\pi} \sin \frac{n\pi x}{L} \cdot \exp \left( -\frac{n^2 \pi^2 D}{L^2} t \right) \right\} \quad (3-57)$$

$$N = D \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=0} = \frac{c_0 D e^{-\lambda t}}{L} \left\{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp \left( -\frac{n^2 \pi^2 D}{L^2} t \right) \right\} \quad (3-58)$$

$$M = \frac{c_0 S D}{L} \left[ \frac{1 - e^{-\lambda t}}{\lambda} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{\frac{n^2 \pi^2 D}{L^2} + \lambda} \left\{ 1 - e^{-\left( \frac{n^2 \pi^2 D}{L^2} + \lambda \right) t} \right\} \right] \quad (3-59)$$

以上の解析では漏出の生じる表面を平面と考えているが、球形、円柱形や箱型の容器や被覆固化体からの漏出の推定に上記の解析結果を用いる場合には、漏出の関与する表面として内側表面をとっても大きな誤りとはならない。また容器壁や被覆中の拡散が律速過程であると考えているが、内部における拡散が関与する場合に適用しても、過大推定の危険こそあれ安全側の推定となる。このように考えるならば、内部の放射性廃液や固化体の体積を一般的に $V$ とおくことにより、 $\frac{M}{V c_0}$ として溶出比を算出することもできる。

つぎに長時間後の最終的な漏出量を考えてみると、(3-59)式より

$$M_{\infty} = \frac{c_0 S D}{L} \left( \frac{1}{\lambda} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{\frac{n^2 \pi^2 D}{L^2} + \lambda} \right)$$

となるが、 $\operatorname{cosech}(z)$ の級数展開を用いると、これはさらに次式のように表わされる。

$$\begin{aligned} M_{\infty} &= c_0 S L \left( \frac{D}{\lambda L^2} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(n\pi)^2 + \frac{\lambda L^2}{D}} \right) \\ &= c_0 S L \left\{ \frac{D}{\lambda L^2} + \frac{\operatorname{cosech} \sqrt{\frac{\lambda}{D}} L}{\sqrt{\frac{\lambda}{D}} L} - \frac{D}{\lambda L^2} \right\} \end{aligned}$$



$$= \frac{c_0 S \sqrt{D}}{\sqrt{\lambda}} \cdot \operatorname{cosech} \sqrt{\frac{\lambda}{D}} L \quad (3-60)$$

ここで円柱状の容器あるいは被覆固化体を取りあげ、内側半径をR、高さをHとすれば、最終的な溶出比は

$$\begin{aligned} \frac{M_\infty}{M_0} &= \frac{c_0 \sqrt{D} (2\pi R H + 2\pi R^2)}{\sqrt{\lambda} \pi R^2 H c_0} \operatorname{cosech} \sqrt{\frac{\lambda}{D}} L \\ &= \sqrt{\frac{D}{\lambda}} \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{H} \right) \operatorname{cosech} \sqrt{\frac{\lambda}{D}} L \quad (3-61) \end{aligned}$$

となる。いまドラム缶大のコンクリート製容器に液状廃棄物あるいはセメント固化体が封入されていると考えて、 $R=30\text{ cm}$ 、 $H=90\text{ cm}$ とし、容器壁中の拡散係数Dを $10^{-8}\text{ cm}^2/\text{s}$ にとると、 $^{137}\text{Cs}$ や $^{90}\text{Sr}$  ( $\lambda=7.33 \times 10^{-10}\text{ 1/s}$ )の最終漏出率は容器壁の厚さLが $10\text{ cm}$ 、 $5\text{ cm}$ のとき、それぞれ約2%、9%以下となる。また同様な寸法のセメント固化体が $0.5\text{ cm}$ のアスファルト ( $D=10^{-12}\text{ cm}^2/\text{s}$ )で被覆されている場合には $10^{-7}\%$ 以下であって全く漏出がないと考えてよい。

以上の試算によれば、液状廃棄物を容器に封入して処分することには容器の破壊の危険が伴うとともに、容器が多孔性のものであれば拡散漏出が生じるが、固化体としたものにアスファルト被覆を施せば、破壊と漏出に対してきわめて高い安全性が確保できるといえる。実際的にはドラム缶内面あるいは外面にアスファルト被覆処理を施し、これを容器として用いる方法が考えられる。

以上の解析では漏出現象を1次元的に取り扱ったが、円柱状容器からの漏出については円柱座標を用いた2次元的な解析も可能である。この点は今後の問題としたい。

### 3-7 結 語

放射性核種の溶出現象は多くの物質輸送過程から成り立っているが、主要なものは固化体表面の溶解と内部における拡散である。溶解によって溶出の起こる代表的なものはガラス化体であるが、溶解速度が小さいため内部のほとんどの放射性核種は溶出以前に減衰消滅し、溶出率によって比較すればもっとも溶出性の低い固化体である。しかし一般にガラス化体は大きな形状のものを得ること

とが困難であって、比表面積が大きくまた高濃度の放射性核種を含むから、溶出量は一概に小さいとはいえない。形状と表面積が決まれば溶出速度係数の資料を用いて溶出速度や溶出量を容易に推定することができる。

アスファルト固化体の場合は内部拡散によるものと考えられるが、拡散係数が小さいため溶出に關与する部分は固化体表面のごく浅い層に限られる。したがって比表面積を小さくするほど、内部における放射性核種の減衰によって溶出率は小さくなり、より安全な固化体が得られる。固化の經濟性と投棄体の比重との問題が解決されれば、きわめて有望な固化体であるといえよう。固化体の形状が決まれば長期にわたる溶出速度や量の推定も可能である。

セメント固化体は多孔性であるため内部へ水が容易に浸透し、CsやSrなどイオン性の放射性核種は拡散によって外部へ溶出する。したがってこれらの核種については化学的な方法によって固化体内部の固相に固定するか、固化体自身の水密性を高める、あるいは被覆処理を施すなどの処置を講じることが望ましい。Csはセメント水和物に対する交換・吸着性が皆無であるがvermiculite, glauconiteなどの粘土鉱物によって処理したのち固化するか、固化の際に添加剤として用いる方法が有効である。Srはセメント水和物結晶生成の際に一部が混晶を形成し、また $\text{Sr}(\text{OH})_2$ の溶解度積の關係から、間隙中でイオンとして存在するものは比較的少ないが、さらに安全を期する場合には、炭酸塩沈殿法や磷酸塩沈殿法によって前処理しておくことが望ましい。

セメント固化体からの拡散溶出の場合には内奥部からの拡散も關与するため、比較的単純化した条件のもとでなければ溶出の推定は容易でない。本節では円柱状固化体側面からの溶出を対象としたが、立方、直方体形状の固化体も含めて全面からの溶出を解析することは困難であり、また固化体に破壊が生じた場合の溶出については、これを定量的に推定することは不可能である。しかし第2章で述べたようにセメント固化体の場合は全体的な破壊の危険性は小さいとみなすことができ、容器の破壊を想定すること自体が安全側に立つことにもなるから、固化体側面からの溶出によって安全性を評価する方法も十分意義を有すると考えられる。この場合本節で明らかにされた諸係数値や解析手法が有効に用いられよう。

容器や被覆が破損しない場合に漏出が起これるとすれば、それは容器や被覆内の拡散移動によるものである。したがってアスファルトのようにほとんど不透水性の材料によって被覆すれば、漏出の危険性はきわめて小さくなる。液状廃棄物をコンクリート製容器に密封する場合には、容器壁の厚さを大きくとって内外部の濃度勾配を小さくし、容器壁中において放射性核種が減衰する効果を高めなければある程度の漏出は起こりうる。このような漏出の問題についても、本節において述べた解析方法や最終漏出率の考え方が有効に用いられよう。なお、コンクリート製容器を用いて液状廃棄

物を処分する場合には、漏出に対する工学的設計が不必要であるとはいえないにしても、むしろ陸上輸送や投棄の際の破壊に対する安全性が重要な意味をもち、またそれに対する設計が主要な問題となる。

## 第4節 多孔体内における拡散と有効拡散係数の測定法とに関する研究

### 4-1 概 説

#### 4-1-1 緒 言

ガラスのように密な構造をもつ固化体内での物質移動はきわめて起こりにくいが、セメント固化体やコンクリート製容器が高静水圧下におかれるときには内部へ水が浸透し、連続した細孔を通して放射性核種が拡散移動する。こうした現象に基づく溶出や漏出を定量的に把握するには、固化体や容器壁中における放射性核種の拡散係数を知ることが必要である。固化体中における拡散係数は溶出実験によって求めることもできるが、実験技術と解析方法が複雑であり、容器壁の場合も含めてより簡便で簡明な方法によって測定し、算出できることが望まれる。

一般に多孔体内における気体分子の拡散については比較的多くの研究がなされているが、液体分子やイオンの拡散に関する研究は少なく、ましてやモルタルやコンクリート内における拡散については注目すべき研究や資料はほとんど見当たらない。Gerrie<sup>34)</sup>や広瀬<sup>35)</sup>らはそれぞれ厚さ16 cm, 10 cmのコンクリート容器を用いて放射性核種の漏出実験を行ない、またLazzarini<sup>36)</sup>はモルタル壁内における拡散実験を行なって、いずれも拡散による放射性核種の移動を認めているが、現象の解析が行なわれず、したがってまた拡散係数も求められていない。佐々木ら<sup>37) 38)</sup>は各種の配合のモルタルを用いて $\text{Cl}^-$ や $\text{I}^-$ の内部拡散係数を求めているが、後述するように測定法に問題がある。

こうした現状にかんがみ、本節では多孔体内における分子やイオンの拡散について一般的に考察し、拡散係数測定法の理論的根拠を明らかにするとともに、数種の多孔体を用いて拡散係数を実測し、また理論の妥当性を検証した。

#### 4-1-2 多孔体内の拡散と有効拡散係数

多孔質媒質体内に分子やイオンの濃度勾配が存在すると、細孔内を通して拡散による物質移動が生じる。一つの細孔における拡散を微視的にみれば、そこには分子やイオンの確率的な移動による自己拡散が行なわれているが、細孔集合体としての多孔体内での拡散には空隙率、細孔の形状や連続性などの影響が加わる。通常こうした拡散現象については、多孔体を毛細管の集合体と考え、毛細

管における拡散とのアナロジーが成立するとして取り扱う場合が多い。

毛細管内をガスが拡散する機構は、通常分子拡散、管壁との衝突移動にもとづくKnudsen 拡散、および吸着座の更新にもとづく表面拡散に分けられる。一成分系の自己拡散の場合、拡散速度はFick の第一法則で表現できるが、拡散係数は、通常分子拡散、Knudsen 拡散を考慮して求めたBosanquet の拡散抵抗の直列模型式<sup>39)</sup>、Pollard と Present とによる理論解<sup>40)</sup>、さらにWheeler の模型式<sup>41)</sup>などで示される。二成分系の相互拡散については、Mason などの研究<sup>42)</sup>があるが、この場合の成分Aの拡散速度は、毛細管内を分子拡散やKnudsen 拡散によって輸送される速度と、A、B両成分の拡散によって管内に生じた流れで輸送される速度との和で示される。しかし、拡散係数が対象成分のモル分率変化に依存すると考えれば、この場合の拡散速度もFick の法則によって表現されることになる。

液体でみたされた毛細管内における拡散成分が分子やイオンである場合は、高分子のように巨大な分子やコロイド粒子を除けば、ガス分子の場合に生じるようなKnudsen 拡散は問題とならない。通常は分子間の衝突による拡散過程が支配的であると考えられるが、電解質溶液中のイオンや電荷を有するコロイドなどの場合には、毛細管壁の電気化学的な活性状態にも支配され、表面拡散のほうが卓越する場合も起こりうる。毛細管内の拡散については、現象論的にはこのように種々の拡散状態が想定されているが、これを理論的、定量的に取り扱った例は、細孔内のガスの拡散に比べて皆無に近い。

しかし微視的な取り扱いを別とすれば、多孔体内液体分子やイオンの移動と、細孔内ガス拡散との類似性は失なわれないであろう。いま多孔体単位面積当りの拡散速度 $F_A$ を(3-61)式で表わせば、 $D_e$ は有効拡散係数であって、多孔体の細孔の構造とその活性状態とに応じて、これは自己拡散係数 $D_A$ や相互拡散係数 $D_{AB}$ よりは小さい値をとる。

$$F_A = -D_e \frac{dc_A}{dx} \quad (3-61)$$

拡散成分がガスである場合については、たとえば(3-62)式に示されるように、Diffusivity  $\phi$  と $D_e$ 、 $D_A$ ( $D_{AB}$ )、あるいは空隙率 $f$ 、tortuosity factor  $\tau$  との関係が調べられているが、これは一応の実験結果から求められただけであって、一般的な検討はなされていない。

$$\phi = D_e / D_A \text{ (or } D_{AB}) = f / \tau \quad (3-62)$$

若尾、舟木<sup>43)</sup>は多孔体の細孔模型として平行毛細管群を考え、多孔体単位面積当りに仮想毛細管群の占める面積として有効空隙面積率を定義し、これや毛管径の分布と有効拡散係数との関係を理論的に検討している。

拡散成分がイオンである場合について、佐々木ら<sup>37) 38)</sup>は、モルタル内での<sup>131</sup>Iの拡散について、有効拡散係数と透水係数との関係を実験的に検討し、理論的にも説明づけている。ただし、この場合の有効拡散係数の測定法は、後述するように近似簡便法である点に注意する必要がある。

#### 4-2 有効拡散係数の測定に関する理論的考察<sup>44) 45) 46)</sup>

##### 4-2-1 定常拡散を利用した測定法

多孔体内のガス拡散の有効拡散係数は、図3-65に示すように、錠剤状の多孔質試料の両面にそれぞれ純粋なA、Bガスを流し、等圧下定常状態で試料を貫通する拡散量を出口ガス濃度の分析値から求めて計算される。<sup>47)</sup> また実験装置としてはWicke-Kallenbach<sup>48)</sup>の考案によるものがある。定常状態では、試料内の濃度勾配は一定であるから、Aガスの拡散速度 $F_A$ は(3-63)式で表わされる。

$$F_A = D_e \frac{c_A}{L} \quad (3-63)$$

ここに、 $c_A$ はガスAの濃度、 $L$ は試料の厚さである。

液体分子やイオンの拡散の場合にも、原理的には同様な方法が適用できるが、実際には等圧下で試料両面に液体を流す方法に困難がともない、また液体分子やイオンの拡散係数がガスのそれ比べて数桁小さいから、こうした拡散量を濃度分析から求めることは容易ではない。

##### 4-2-2 非定常拡散を利用する測定法

1) 実験操作上比較的容易な方法としては、図3-66に示すように、多孔質試料の一面に接する液の中の濃度を一定値 $c_0$ に保ち、水頭差のない状態で他の一面に接する一定体積の液中に拡散していく速度を、濃度 $c$ の変化を測定して求める方法が考えられる。ただし、両側の液は完全混合されているとする。しかしながら、この場合には、多孔体内の非定常的な拡散速度と濃度変化とを結びつけるための理論的解析が困難である。

いまとくに多孔質試料の厚さが小さいとし、多孔体内における濃度分布の勾配がほぼ直線状であると仮定すると、一面への拡散溶出が始まる時点以後の濃度変化を表わす基礎式、およびそれにもとづく濃度変化式はそれぞれ(3-64)式、(3-65)式のように表わされる。

$$\frac{dc}{dt} = \frac{SD_0}{VL} (c_0 - c) \quad (3-64)$$

$$c = c_0 \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{SD_0}{VL}t\right) \right\} \quad (3-65)$$

ここに、 $S$ は多孔質試料の表面積、 $L$ はその厚さ、 $V$ は濃度 $c$ の変化を測定する側の液の体積である。こうした解析法は理論的には正確さを欠くが、実験的には比較的容易な方法であり、一種の簡便法として有効拡散係数のオーダーを知る程度には役立つかも知れない。佐々木ら<sup>37) 38)</sup>は、モルタル中における<sup>131</sup>Iの有効拡散係数を、こうした測定法によって求めている。

2) 非定常拡散を利用した第二の測定法としては、図3-67に示すように一定体積の液中から一定体積の多孔体内へ、または逆に多孔体内から液中へ拡散する速度を、濃度変化から求める方法が考えられる。多孔体内部への、または外部への拡散の解析手法はほぼ同一であるので、前者の場合の解析を示すことにする。

いま拡散は $z$ 方向のみに起こるとし、多孔体内の任意の位置において、単位面積、深さ $dz$ の微小体積を考える。微小時間 $dt$ 後の細孔内の濃度変化を $dc$ 、考えている微小体積中において拡散に有効な空隙が占める割合を $f$ とすれば、微小体積中の質量変化は $dc \cdot f \cdot dz$ となる。一方、多孔体内における拡散速度 $F$ として、有効拡散係数 $D_0$ を含んだ(3-61)式を採用すれば、 $dt$ 時間内の拡散による質量変化は $-\frac{dF}{dz} dz \cdot dt$ となり、これは上記の変化量に等しくなるから、多孔体内における拡散を表わす基礎式として次式が得られる。

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{1}{f} \frac{dF}{dz} = \frac{1}{f} \frac{d}{dz} \left( D_0 \frac{dc}{dz} \right) \quad (3-66)$$

つぎに図3-67に示すように多孔体の厚さを $L_1$ 、多孔体上部の液は完全混合の状態にあり、その濃度を $c_u(t)$ 、多孔体内の初期の濃度を $c_0$ とすると、多孔体と上層液との界面では常に濃度が同一であり、底面では物質移動がないという条件を考慮してつぎのような初期、境界条件がえられる。

$$\left. \begin{aligned} c(z, 0) &= c_0 & 0 < z < L_1 \\ c(L_1, t) &= c_u(t) \\ \left. \frac{dc}{dz} \right|_{z=0} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (3-67)$$

他方、 $c_u(t)$  は、上層液中の分子、またはイオンが多孔体細孔内へ拡散するにしたがって減少する。多孔体表面における上向き ( $z$  軸正方向) の拡散速度  $F$  は、(3-68) 式のように表わされる。

$$F(L_1, t) = -D_e \left. \frac{dc}{dz} \right|_{z=L_1} \quad (3-68)$$

さらに上層液中の初期濃度を  $c_{u0}$ ，液体積を  $V$ ，多孔体が液に接する面積を  $S$  とすると、任意時間における  $c_u(t)$  は (3-69) 式で求められる。

$$\begin{aligned} c_u(t) &= c_{u0} + \frac{S}{V} \int_0^t F(L_1, t) dt \\ &= c_{u0} - \frac{SD_e}{V} \int_0^t \left. \frac{dc}{dz} \right|_{z=L_1} \cdot dt \end{aligned} \quad (3-69)$$

これよりさらに (3-70) 式の関係が得られる。

$$\left. \frac{dc}{dz} \right|_{z=L_1} = -\frac{L_2}{D_e} \frac{dc_u}{dt} \quad (3-70)$$

$$L_2 = \frac{V}{S}$$

ここで有効拡散係数  $D_e$  は多孔体内で一定と仮定し、(3-66) 式を (3-67) 式、(3-70) 式の初期、境界条件のもとで Laplace 変換法によって解くと、多孔体内濃度分布として、(3-71) 式が得られる。

$$\frac{c - c_0}{c_{u0} - c_0} = \frac{\lambda}{1 + \lambda} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\lambda \cos \frac{Z}{L_1} \beta_n}{(1 + \lambda + \lambda^2 \beta_n^2) \cos \beta_n} e^{-\left(\frac{\beta_n}{L_1}\right)^2 D_e' t} \quad (3-71)$$

$$\text{ここに } \beta_n : \tan \beta + \lambda \beta = 0 \text{ の正根} \quad (3-72)$$

$$\lambda = \frac{L_2'}{L_1} = \frac{V}{fSL_1} \quad (3-73)$$

$$L_2' = \frac{L_2}{f} \quad (3-74)$$

$$D_e' = \frac{D_e}{f}$$

多孔体表面での内部への拡散速度  $F(L_1, t)$  は、(3-71) 式と (3-68) 式とから (3-75) 式のように求められる。

$$F(L_1, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2(c_{u0} - c_0) \lambda^2 D_e' \beta_n^2}{L_1 (1 + \lambda + \lambda^2 \beta_n^2)} \exp\left(-\left(\frac{\beta_n}{L_1}\right)^2 D_e' t\right) \quad (3-75)$$

また上層液の濃度変化は、(3-67) 式あるいは (3-69) 式より (3-76) 式のように、さらに  $c_u^{(0)}/c_{u0} = 1$  の関係を用いると (3-77) 式のように求められる。

$$\frac{c_u - c_0}{c_{u0} - c_0} = \frac{\lambda}{1 + \lambda} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\lambda}{(1 + \lambda + \lambda^2 \beta_n^2)} \exp(-\beta_n^2 T) \quad (3-76)$$

$$= 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\lambda(1 - \exp(-\beta_n^2 T))}{(1 + \lambda + \lambda^2 \beta_n^2)} \quad (3-77)$$

$$\text{ここに、 } T = \frac{D_e' t}{(L_1)^2} = \frac{D_e t}{f (L_1)^2} \quad (3-78)$$

$c_u$  : 上層液濃度、  
 $c_{u0}$  : 上層液の初期の濃度、  
 $c_0$  : 多孔体中の初期の濃度、  
 $D_e$  : 有効拡散係数、  
 $f$  : 有効空隙率、  
 $V$  : 上層液体積、  
 $S$  : 多孔体上面の表面積、  
 $L_1$  : 多孔体の長さ、  
 $L_2 = \frac{V}{S}$

ここでは上層液中から多孔体内へ拡散が起これと考えているが、逆に多孔体内から上層液中へ拡散が行なわれる場合の解も全く同一となることはいうまでもない。

上記の解析結果によれば、実験条件として決まる  $\lambda$  の値に対応して (3-72) 式の根  $\beta_n$  を求め、これらを用いて  $T$  による (3-77) 式右辺の変化を計算しておけば、実験的に  $c_u$  の変化を測定することによって有効拡散係数  $D_e$  を求めることができる。 $S$ ,  $L_1$ ,  $f$  が既知である多孔性試料については、 $V$  を変化させることによって  $\lambda$  の値は任意にとりうるから、実際上は 2, 3 の適当な  $\lambda$  の値に対して (3-77) 式の計算を行なっておけば十分であろう。 $f$  が未知である試料に



ついては、多孔体内外の液の平衡濃度を  $c_{u\infty}$  とすれば (3-76) 式より  $(c_{u\infty} - c_0)/(c_{u0} - c_0) = \lambda/(1 + \lambda)$  の関係が得られるので、 $\lambda$  は次式によって実験的に決定され、(3-73) 式によって  $f$  を求めることができる。

$$\lambda = \frac{c_{u\infty} - c_0}{c_{u0} - c_{u\infty}} \quad (3-79)$$

以上の解析は、ラプラス変換法によったものであるが、March, Weaver らは、<sup>49)</sup> 同様な問題を古典的な方法で解析している。すなわち、固体内の拡散を表す基礎式として、(3-66) 式中の  $f$  が 1 である場合の式を、また初期境界条件として  $c(z, 0) = 0$  のほかは (3-67) 式、(3-68) 式と同様な条件を用い、ポルテラ積分方程式を導入した複雑な演算の結果、 $L_2/L_1 = 1$  の場合に相当する近似解として次式を得ている。

$$\left. \begin{aligned} \frac{c_u}{c_{u0}} = \frac{1}{2} + \left\{ 0.327 e^{-4.117T'} + 0.0766 e^{-24.14T'} \right. \\ \left. + 0.0306 e^{-63.68T'} + 0.0160 e^{-123T'} + \dots \right\} \\ T' = Dt/(L_1)^2 \end{aligned} \right\} \quad (3-80)$$

この解析では、固化体あるいは多孔体内の拡散に対して有効な空間が占める割合（多孔体の場合は空隙率  $f$ ）に相当する因子を考慮していないため、(3-61) 式で定義される有効拡散係数を求めるために彼らの結果を適用する場合は、本質的な矛盾が生じる。すなわち (3-80) 式において時間  $t$  を無限大にとれば  $c_u/c_{u0} = 1/2$  となるが、こうした状態は、厳密には図 3-67 における下層の多孔体を液体に置きかえた場合のみに生じるものであり、下層が固体や多孔体の場合には生じない。ただし、acrylamide polimer gel や gelatin gel, cellulose acetate gel 中への数種の分子やイオンの拡散を調べた White と Dorion<sup>50)</sup>, Friedman と Kraemer<sup>51)</sup>, Klemm と Friedman<sup>52)</sup> らは、平衡時の液中濃度とゲル中濃度とはほぼ等しくなると報告しており、彼らは (3-80) 式にもとづいて、拡散係数を測定している。

3) 非定常拡散を利用した第3の方法としては、多孔体の深さを十分に長くとり、底面の影響が無視しうような状態のもとで実験を行なうことが考えられる。実験操作上は 2) の方法と異ならないが、解析の手法は以下のように簡明となる。

図3-68に示すように、液と多孔体との接触面を $z=0$ として下向きに $z$ 軸をとり、多孔体上部の液深を $L_2 (= \frac{V}{S})$ とし、また液は完全混合の状態にあり、その濃度を $c_u(t)$ 、初期の上層液、多孔体中の濃度をそれぞれ $c_{u0}$ 、 $c_0$ とすると、液と多孔体との界面では濃度が等しく、またこの界面で下向きの拡散速度が(3-68)式で表わされることを考慮して、つぎのような初期境界条件が得られる。

$$\left. \begin{aligned} c(z, 0) &= c_0 & 0 < z \\ c(\infty, t) &= c_0 \\ c(0, t) &= c_u(t) \end{aligned} \right\} \quad (3-81)$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{dc}{dz} \Big|_{z=0} &= \frac{L_2}{D_e} \cdot \frac{dc_u}{dt} \\ L_2 &= \frac{V}{S} \end{aligned} \right\} \quad (3-82)$$

これらの条件を用い、Laplace 変換法によって(3-66)式を解くと、濃度分布は次式のように求められる。

$$\frac{c(z, t) - c_0}{c_{u0} - c_0} = \exp \left[ \frac{z}{L'_2} + \frac{D'_e}{(L'_2)^2} t \right] \cdot \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{L'_2}{2\sqrt{D'_e t}} + \frac{\sqrt{D'_e t}}{L'_2} \right) \right] \quad (3-83)$$

上式中の $D'_e$ 、 $L'_2$ はいずれも(3-74)式で与えられる。また上層液の濃度変化は(3-84)式のように求められる。

$$\frac{c_u(t) - c_0}{c_{u0} - c_0} = e^{T''} (1 - \operatorname{erf} \sqrt{T''}) \quad (3-84)$$

$$T'' = \frac{D'_e t}{(L'_2)^2} = \frac{D_e f t}{(L_2)^2} = \frac{D_e f t}{(V/S)^2} \quad (3-85)$$

(3-84)式は、(3-76)、(3-77)式あるいはMarch と Weaver とによって得られた(3-80)式に比べて簡明であり、多孔体の長さ $L_1$ と上層液の有効液深 $L'_2 (= L_2/f)$ との比を表わした $\lambda$ も導入されておらず、したがって数値的な解析もきわめて容易となる。ただし

$f$  の測定は別に行う必要があり、また多孔体には十分長いものを用いるか、あるいは底面の影響が表われない時間内で  $C_u$  の測定を行わなければならない。

#### 4-2-3 理論式の数値解析および検討

以上に求めた理論式を、実験結果の解析に用いるように数値計算するとともに、各理論式の妥当性、適用限界について比較検討した。数値計算は主に京都大学電子計算機 KDC-2 により、一部は東京大学電子計算機によって行なった。

まず、 $\lambda = 0.25 \sim 4.0$  の場合の (3-7.2) 式の根  $\beta_n$  を、 $n=30$  まで算出した結果を表 3-2.8 に示す。 $\lambda$  は (3-7.3) 式で決まる値であるが、実験試料となる多孔体について長さ  $L_1$ 、上面積  $S$ 、空隙  $f$  は固有のものであっても、実験の際に上層液の体積  $V$  を適当にとることによって、 $\lambda$  を上記のような値とすることが可能である。 $\beta_n$  は  $n$  あるいは  $\lambda$  が大きくなるほど  $(n\pi - \frac{\pi}{2})$  に漸近し、 $\beta_n$  と  $\beta_{n-1}$  との間隔は  $\pi$  に近くなる。表 3-2.8 によれば、 $\lambda = 0.5$  の場合は  $\beta_{24}$  以後で、また  $\lambda = 1, 2$  の場合はそれぞれ  $\beta_{16}, \beta_{14}$  以後では、根の間隔を  $\pi$  とみなすことができる。

つぎにこれらの根  $\beta_n$  を用い、 $T = 0 \sim 0.5$  の値に対して (3-7.6) 式の計算を行なった結果を図 3-3.9 に示す。(3-7.6) 式はとりあげた  $\lambda$  および  $T$  の最小値に対しても、 $\beta_n$  および級数の第 30 項目の大きさから判断して  $n=30$  までには充分収束していると考えてよい。ただし、

(3-7.7) 式の収束性は (3-7.6) 式に比べてきわめて悪く、 $n=30$  までの根に対する計算値については、小数以下 3 桁目以後の数は信頼できないことが明らかになった。(3-7.7) 式には (3-7.6) 式において  $T=0$  として得られる次の関係が適用されている。

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\lambda}{1 + \lambda + \lambda^2 \beta_n^2} = 1 - \frac{\lambda}{1 + \lambda}$$

(3-7.7) 式の収束性の悪い理由は、上式の左辺の級数が (3-7.6) 式の右辺に含まれる級数に比べて収束率が  $e^{-\beta_n^2 T}$  倍だけ劣るためであると考えられる。

表 3-2.9 は、有限長の多孔体中への拡散を解析した (3-7.6) 式、同様な場合に対して、March と Weaver とが与えた (3-8.0) 式、無限長の多孔体中への拡散を解析した (3-8.4) 式の計算結果を比較したものである。

いまとくに  $\lambda = 1$ 、すなわち  $L_2' (= \frac{L_2}{f}) = L_1$  である場合をとりあげると、(3-7.6)、(3-8.4) 式中の無次元時間  $T, T'$  は、それぞれ (3-7.8)、(3-8.5) 式から明らかなように、同一の  $D_0'$ 、 $t$  に対して互いに等しくなる。(3-8.0) 式中の  $T'$  も、同式中  $D$

表 3-28  $\tan \beta + \lambda \beta = 0$  の根  $\beta_n$

$\lambda$ $\beta_n$	0.25	0.50	0.75	1.00	1.25	1.50	1.75	2.00	2.25	2.50	2.75	3.00	3.50	4.00
1	25704	22889	21301	20288	19586	19071	18677	18316	18114	17906	17731	17582	17341	17155
2	53540	50870	49743	49132	48751	48490	48302	48158	48046	47956	47882	47820	47722	47648
3	83030	80962	80188	79787	79542	79378	79260	79171	79101	79046	79000	78962	78902	78857
4	11335	11173	11115	11086	11068	11056	11047	11041	11036	11032	11029	11026	11022	11018
5	14408	14276	14231	14207	14194	14184	14177	14172	14169	14165	14163	14161	14157	14155
6	17503	17393	17355	17336	17325	17317	17312	17308	17304	17302	17300	17298	17295	17293
7	20612	20518	20485	20469	20459	20453	20448	20445	20442	20440	20438	20437	20434	20433
8	23729	23646	23618	23604	23596	23590	23586	23583	23581	23579	23577	23576	23574	23573
9	26851	26778	26753	26741	26734	26729	26725	26722	26720	26719	26717	26716	26714	26713
10	29978	29912	29890	29879	29872	29868	29864	29862	29860	29859	29857	29856	29855	29854
11	33107	33047	33027	33017	33011	33007	33004	33002	33000	32999	32998	32997	32995	32994
12	36238	36184	36165	36156	36151	36147	36144	36142	36141	36139	36138	36138	36136	36135
13	39371	39321	39304	39295	39290	39287	39285	39282	39281	39280	39279	39278	39277	39276
14	42505	42459	42443	42435	42430	42427	42425	42423	42422	42421	42420	42419	42418	42417
15	45641	45597	45582	45575	45571	45568	45566	45564	45563	45562	45561	45561	45559	45559
16	48777	48736	48722	48715	48711	48708	48707	48705	48704	48703	48702	48702	48701	48700
17	51913	51875	51862	51856	51852	51849	51847	51846	51845	51844	51843	51843	51842	51841
18	55051	55014	55002	54996	54993	54990	54988	54987	54986	54985	54985	54984	54983	54983
19	58188	58154	58143	58137	58133	58131	58129	58128	58127	58126	58126	58125	57125	58124
20	61326	61294	61283	61277	61274	61272	61271	61269	61268	61268	61267	61267	61266	61265
21	64465	64434	64423	64418	64415	64413	64412	64410	64410	64409	64408	64408	64407	64407
22	67604	67574	67564	67559	67556	67554	67553	67552	67551	67550	67550	67549	67549	67548
23	70742	70714	70705	70700	70697	70695	70694	70693	70693	70692	70691	70691	70690	70690
24	73882	73854	73846	73841	73838	73837	73835	73834	73834	73833	73833	73832	73831	73831
25	77021	76995	76987	76982	76980	76978	76977	76976	76975	76974	76974	76974	76973	76972
26	80161	80136	80127	80123	80121	80119	80118	80117	80116	80116	80115	80115	80114	80114
27	83300	83276	83268	83264	83262	83260	83259	83258	83258	83257	83257	83256	83256	83255
28	86440	86417	86409	86405	86403	86402	86401	86400	86400	86399	86398	86398	86397	86397
29	89580	89558	89550	89547	89544	89543	89542	89541	89541	89540	89540	89539	89539	89538
30	92720	92699	92692	92688	92686	92684	92683	92682	92682	92682	92681	92681	92680	92680

表3-29

 $c_u/c_{u0}$ 

T	(1)	(2)	(3)	(1) - (2)	(1) - (3)	(2) - (3)
0.0001	0.9886	0.9495	0.9888	0.0391	-0.0002	-0.0393
0.0005	0.9752	0.9467	0.9753	0.0285	-0.0001	-0.0286
0.001	0.9652	0.9433	0.9653	0.0219	-0.0001	-0.0220
0.005	0.9249	0.9191	0.9250	0.0058	-0.0001	-0.0059
0.010	0.8965	0.8948	0.8965	0.0016	-0.0001	-0.0017
0.015	0.8755	0.8750	0.8775	0.0005	0.0000	-0.0005
0.020	0.8584	0.8583	0.8585	0.0001	-0.0001	-0.0002
0.025	0.8439	0.8439	0.8439	0.0000	0.0000	0.0000
0.030	0.8311	0.8311	0.8311	0.0000	0.0000	0.0000
0.035	0.8195	0.8195	0.8195	0.0000	0.0000	0.0000
0.040	0.8090	0.8090	0.8090	0.0000	0.0000	0.0000
0.045	0.7994	0.7994	0.7994	0.0000	0.0000	0.0000
0.050	0.7903	0.7903	0.7903	0.0000	0.0000	0.0000
0.06	0.7741	0.7741	0.7741	0.0000	0.0000	0.0000
0.07	0.7596	0.7596	0.7596	0.0000	0.0000	0.0000
0.08	0.7465	0.7465	0.7465	0.0000	0.0000	0.0000
0.09	0.7346	0.7346	0.7346	0.0000	0.0000	0.0000
0.10	0.7236	0.7236	0.7236	0.0000	0.0000	0.0000
0.11	0.7133	0.7133	0.7133	0.0000	0.0000	0.0000
0.12	0.7038	0.7038	0.7038	0.0000	0.0000	0.0000
0.13	0.6948	0.6948	0.6948	0.0000	0.0000	0.0000
0.14	0.6864	0.6864	0.6864	0.0000	0.0000	0.0000
0.15	0.6784	0.6784	0.6784	0.0000	0.0000	0.0000
0.20	0.6441	0.6441	0.6438	0.0000	0.0003	0.0003
0.25	0.6170	0.6170	0.6157	0.0000	0.0013	0.0013
0.30	0.5951	0.5951	0.5920	0.0000	0.0031	0.0031
0.35	0.5774	0.5774	0.5716	0.0000	0.0058	0.0058
0.40	0.5630	0.5630	0.5536	0.0000	0.0094	0.0094

$$(1) \quad c_u/c_{u0} = 1/2 + \sum_{n=1}^{30} \frac{2 \exp(-\beta_n^2 T)}{2 + \beta_n^2} \quad (\lambda=1)$$

(2) March and Weaver

$$(3) \quad c_u/c_{u0} = e^T (1 - \operatorname{erf} \sqrt{T})$$

が $D_0'$ で置きかえられるべきものであるとすれば $T$ に等しい。こうした条件のもとでは、同一の拡散問題に対する解である(3-76), (3-80)式は $T (=T')$ に対して等しい変化を示すはずであり、これはまた、多孔体底面における境界条件の影響が現われない拡散の初期、すなわち比較的小さい $T (=T' = T'')$ の範囲内では、無限長の多孔体内への拡散を仮定した場合の解、(3-84)式とも同一の変化を示すべきである。表3-29には、 $\lambda = 1$ の場合の $T = T' = T''$ に対する(3-76), (3-80), (3-84)式の計算結果をそれぞれ(1), (2), (3)として示したが、同一の $T$ に対するこれらの差(1)-(2), (1)-(3), (2)-(3)から明らかなように、(3-76), (3-84)式は $T = 0.025 \sim 0.15$ の範囲内では小数以下4桁目までが一致し、 $T = 0 \sim 0.02$ に対する差も最大0.0002というきわめて小さな値となっている。0.02以上の $T$ に対しては(3-76)式において底面の影響が現われ、減少の割合は(3-84)式に比べて小さくなる。こうした傾向を図3-69中に点線で示す。他方、(3-80)式は、0.025以上の $T$ に対しては(3-76)式と同一値を与えるが、0.02以下の $T$ に対しては(3-76), (3-84)式よりも小さい値を示す。この範囲の $T$ に対して(3-76), (3-84)式がよく一致していることから判断して、March と Weaver とによる解は $T$ の小さい値に対しては近似度が良くないといえる。しかし、0.01以下の $T$ に対する値を除外すれば、実用上の支障はほとんどないと思われる。

#### 4-3 実験材料、装置および実験方法

有効拡散係数の測定法とその理論を検証し、また実際に有効拡散係数を求めるため、理想的な空隙構造をもつ合成樹脂硬質多孔体、セメントペースト硬化体およびモルタル、含水硬化樹脂などを多孔性媒質とし、 $^3\text{H}_2\text{O}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ などを拡散物質としてとりあげ、放射能測定、比色定量、伝導度測定などの方法によって各種の拡散実験を行なった。

##### 1) 多孔体および拡散装置

##### (i) 合成樹脂製硬質多孔体(多孔性樹脂)

アクリルニトリル・スチレン共重合樹脂の等径球体を特殊処理によって成型した多孔体(商品名はパールコン)である。主としてろ材、散気用材料として開発されたものであるが、球の充填体であるため空隙形状がほぼ均等でしかも全てが連続しており、多孔体としては理想的な性状を有している。実験に用いたものは空隙径の異なる4種の多孔体(製品名ではSP23, SP35, SP58, SP80)で、これらを直径7cm, 高さ10.5cmの円柱状に特別に成型し、全表面の状態を齊一にしたものである。

これら多孔性樹脂を用いた拡散実験装置を図3-70に示す。装置本体は多孔性樹脂円柱の側面にゴムスリーブを密着させ、上下両端に肉厚ガラス管を強固に接着したものである。さらに本体から取りはずし可能な部分として、下部ガラス管には給排水口をもつゴム栓が取り付けられており、上部ガラス管上面には中心に小孔をもつガラス板がグリースによって密着せられている。ガラス板の中心孔からはガラス攪拌棒を挿入し、変速攪拌モーターによって多孔体上部の液を攪拌できるようになっている。これらは木製架台で支持するとともに水を張ったバット内に設置し、さらにビニール製小型テントによって全装置を覆っている。装置本体上面のガラス板や小型テントは、いずれも多孔体上部の液の蒸発を最小限にとどめるための処置である。

#### (ii) セメントペーストおよびモルタル

セメントペースト；普通ポルトランドセメントを水・セメント比35, 40, 45, 50%の配合で練り混ぜたものを型枠に打込んだ。型枠は内径7cm、高さ3cmの硬質アクリルパイプ（リング）の下面に塩化ビニール板をグリースによって接着したものである。これらは1週間空中養生したのち下面の塩化ビニール板を取りはずして空隙率を測定し、その後仕上りの滑らかな底面を上面として、その底面に再び塩化ビニール板を、上面に内径7cm、高さ2cmの硬質アクリルパイプを強固に接着した。その状態を図3-71に示す。実験時にはこれら拡散装置本体の上面の中心に小孔を持つガラス板を密着させ、中心孔からガラス攪拌棒を挿入して内部の液を攪拌するとともに、拡散装置と攪拌モーターとは小型テント内に収容して実験を行なった。

モルタル；標準的な配合として水・セメント比を50%にとり、砂量を50~125%に変えたものの4種類、空隙に富むものを得る目的で水・セメント比を100%にとり、砂量を200~400%に変えたもの3種類を用いた。砂は豊浦産の標準砂を使用した。型枠への打込み以後拡散装置完成までの工作手順と実験時の状態はセメントペースト硬化体の場合と同じである。

#### (iii) 含水硬化樹脂（ゲル）

前章第3節で述べたアクリルアミドを主剤とする含水硬化樹脂生成法を採用し、共重合剤濃度を5, 20, 35%に変え、体積100, 150, 300cm<sup>3</sup>のゲルを内径7cm、深さ13cmの硬質塩化ビニール製容器中で調製した。なお触媒として過硫酸アンモニウム、ディメチルアミノプロピオニトリルをそれぞれ0.5%、ゲル化時間の調節のため赤血塩を0.02%使用した。生成ゲルは透明弾性体で表面は液面と同様に平滑である。ただし、共重合剤濃度の高い場合はゲル化に際して発熱が起り、表面に収縮が残留しやすいため、ゲル化終結と同時に上面に水を張る必要がある。他の場合も全て同様な処理を施してゲルを十分に膨潤せしめた。実験時には容器上面をガラス板で覆うか、あるいは穴あきガラス板を通して内部を攪拌し、また装置全体を小型テントに収容した。

## 2) 多孔体の空隙率、透水係数の測定方法

### (i) 多孔性樹脂

空隙率は水中の樹脂柱に対する浮力と樹脂柱の体積とを基に算出し、透水係数は図3-70の拡散装置および内径3.8cm、長さ1.5cmのガラス管を用いて変水位法によって測定した。

### (ii) セメントペーストおよびモルタル

空隙率の測定は次のような手順で行なった。すなわち、型枠中の試料を1週間空中養生したのち下面の塩化ビニール板を取りはずし、1日水中に放置して吸水せしめた。これを水圧タンク（第2章第4節参照）内に入れ、 $250\text{ Kg/cm}^2$ の水圧でさらに1日加圧し、空隙を飽和含水せしめたのち直ちに計量し、その後シリカゲルとともに定温乾燥器に入れ、温度 $30^\circ\text{C}$ で脱水による減量が一定となるまで最長5日間乾燥した。外部と連結した間隙の水が蒸発脱水されるとすれば、空隙率は試料体積( $\text{cm}^3$ )に対する脱水量( $\text{cm}^3$ )の割合として求められる。脱水量が一定となったのち再び水中放置、加圧飽水、計量の各操作を行ない、再び温度 $40^\circ\text{C}$ で乾燥脱水せしめた。乾燥温度 $30^\circ\text{C}$ と $40^\circ\text{C}$ とにおいて脱水量に有意の差がないことを確認したのち、さらに水中浸漬、加圧を行ない試料の自然乾燥が進行しない間に1)-(ii)で述べた手順によって拡散装置を製作した。装置は各部分の接着を終えたのち直ちに純水中に浸漬した。

### (iii) ゲル

ゲル中の拡散に有効な空隙率は、ゲルに接する液中の着目成分をゲル内に実際に拡散せしめ、液中の初期と平衡時における濃度を知ることによってのみ求めることができる。他の多孔体についてももちろん同様な方法が適用できるが、ゲルの場合はそれが唯一の方法となる。(3-73)式と(3-79)式とによれば、空隙率 $f$ は次式で求められる。

$$f = \frac{V_1}{\lambda V_g} = \frac{C_{u0} - C_{u\infty}}{C_{u\infty} - C_0} \cdot \frac{V_1}{V_g}$$

ここに $V_1$ はゲルに接する上層液の体積、 $V_g$ はゲルの体積、 $C_0$ はゲル間隙中の初期濃度、 $C_{u0}$ は上層液の初期濃度、 $C_{u\infty}$ は平衡時の濃度である。拡散の着目物質としてゲル中成分以外のものを選べば $C_0 = 0$ となる。

実験では内径7cm、深さ2cmのアクリル樹脂製容器に、ゲル化前の溶液状態で50mlを注入してゲルを生成せしめ、生成直後に全体を計量した。生成ゲルは吸水膨潤性をもつため、上部に純水を張り、十分膨潤せしめて計量し、飽和時の吸水量を50mlに加えたものをもってゲルの体積 $V_g$ とした。その後ゲル上部に濃度 $11890\text{ cpm/ml}$ のトリチウム溶液20mlを入れて $C_{u0}$ を測定



し、以後は装置上面をガラス板で密封して1週間および2週間後に $C_{u\infty}$ を測定した。

### 3) 拡散実験方法

#### (i) 試料の前処理

多孔体中に多量の溶解性物質が存在する場合には、それらの拡散流束あるいは密度流的な輸送によって、着目する拡散物質の拡散が影響を受ける可能性がある。こうした影響を極力防止するため、実験に着手する前の段階で多孔性樹脂については3日間、間欠的に純水を通して内部空隙を洗浄し、セメントペーストおよびモルタルについては拡散装置全体をバット内の純水中に12日間浸漬した。その結果これらの材令は、打込み後実験に供するまでの間35日となった。ゲルの場合は容器内のゲル層上部に純水を満たして1週間1日毎に交換し、可溶成分を除くとともにゲルを膨潤せしめた。セメントペースト、モルタル、ゲルの場合は、空隙中溶存成分をすべて除去することは実際上不可能であり、上記の前処理によって除去されたものの量、深さともにごく限られたものであろう。

#### (ii) 実験条件

多孔性樹脂、セメントペーストおよびモルタル、含水硬化樹脂のそれぞれについて、採用した拡散成分やその濃度、上層液量、攪拌条件、温度などをまとめて表3-30に示す。本実験では拡散物質の濃度や液温による有効拡散係数の変動を検討することも目的の一つとしたほか、とくに多孔性樹脂の場合には、多孔体内部から上層液への拡散、多孔体内部と外部からの相互拡散についても検討した。

表 3 - 3 0                      実   験   条   件

	拡散成分	濃 度	液 量	攪 拌	温 度	多孔体内溶質及び濃度
多孔性樹脂	$3H_2O$ $NH_4Cl$	12500 cpm/ml 0, 50, 250 ppm (asN)	50ml 100ml	30rpm	3°C, 23°C	NaCl, 0.02, 0.1M $NH_4Cl$ , 250 ppm (asN)
セメント ペースト モルタル	$3H_2O$	12500 cpm/ml	50ml	30rpm	23°C	_____
含水硬化性 樹 脂	$3H_2O$	12500 cpm/ml	100ml	30rpm	3°C, 23°C	_____

#### (iii) 実験操作

多孔性樹脂の場合は、拡散装置の下部からゴム管とゴム栓を通じて純水あるいは拡散成分を含む液をゆるやかに上昇せしめ、多孔体上面に液面を一致させる。しかるのち一定量の拡散成分を含む

液あるいは純水を多孔体上面に徐々に注入し、ゆるやかに攪拌してから直ちに試料液を採取する。その後は装置上面をガラス板で密閉して静置するかあるいは、小型テント内に設置して攪拌を行ない、適当な時間間隔で数回試料を採取する。セメントペースト、モルタル、ゲルの場合は、拡散成分を含む液を多孔体上面に注入したのち多孔性樹脂の場合と同様な操作を行なう。ほとんどの実験は23℃の恒温室内で行なったが、一部は温度3℃の冷蔵庫内に静置して行なった。

#### (iv) 濃度測定方法

塩化アンモニウムを拡散成分とする場合は、採取した試水0.2 mlを希配したのちロッセル塩、ネスラー試薬を加えて発色せしめ、東芝—ベックマン比色計により吸光波長410 mμで比色定量した。上層液の体積変動を最少限に止めるためには採取液量、採取回数ともに少なくする必要があるが、採取液量を少なくする場合は比色定量法上の制約を受けて液濃度を相対的に高くする必要があるとともに、採取、測定上の誤差が大きくなる可能性がある。そこで窒素濃度として約24～240 ppmの塩化アンモニウム溶液を1～0.1 ml、それぞれの液量について10回採取して比色定量し、測定値の平均値に対する標準偏差の割合として変動率を算出した。その結果は表3-31に示すように、採取液量1, 0.5, 0.2, 0.1 mlに対して変動率はそれぞれ2.39, 2.09, 3.11, 4.48%となるが、上層液量が50 mlとなる場合には0.5 mlを3回採取することによって体積変動が3%に達することを考慮し、上層液採取量を0.2 mlと決定した。

$^3\text{H}_2\text{O}$ を拡散物質とする場合は、採取した試水0.2 mlをジオキサン—ナフタレン系のシンチレーター15 mlを混合し、液体シンチレーションカウンター (Tri-Carb Model AX-4) によって測定した。放射性トレーサー、採取液量、測定器種の選定にあたっては上述と同様に変動率を検討したが、表3-32に示すようにガスフローカウンターによる $^{137}\text{Cs}$ の測定誤差は $\text{NH}_4^+$ の比色定量法の場合よりも幾分大きく、他方、液体シンチレーションカウンターによる $^3\text{H}_2\text{O}$ の測定は最も安定しており、採取液量0.2 mlの場合でも変動率は0.73%にすぎない。したがって放射性トレーサーとしては $^3\text{H}_2\text{O}$ を用いることにした。

表 3-31  $\text{NH}_4$  の比色定量操作における測定値の変動率

採 取 量 (ml)	1	0.5	0.2	0.1
濃 度 (ppm as N)	241.7	483.7	123.85	241.64
希 釈 倍 率 (倍)	26	51	126	251
変 動 率 (%)	2.39	2.09	3.11	4.48

注) 試料数10, 変動率 = 標準偏差 / 平均値

表 3 - 3 2  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^3\text{H}_2\text{O}$  の放射能測定操作における測定値の変動率

測定核種	$^{137}\text{Cs}$		$^3\text{H}_2\text{O}$	
測定器	Gas Flow Counter		Liquid Scintillation Spectrometer	
採取量 (ml)	0.2	0.5	0.2	0.5
濃度 (cpm/ml)	75355	73964	51043	46868
変動率 (%)	4.58	3.73	0.73	0.36

注) 試料数 10, 測定時間 5 分

#### 4 - 4 実験結果および考察 <sup>53) 54)</sup>

##### 4 - 4 - 1 多孔体の物理的特性

多孔性樹脂の空隙率、透水係数を表 3 - 3 3 に示す。等径球の集合体である多孔性樹脂は、空孔径が  $1/5$  程度に減少しても空隙率は 3.7.1 % から 3.5.1 % まで低下するにすぎない。これは充填粒子径が減少し、したがってまた空孔径が減少しても、相対的に空隙数が増加するためである。いっぽう、空隙が小さくなり空隙数が増すとともにその連続状態も複雑化し、その結果透水係数は  $8.47 \times 10^{-1} (\text{cm/g})$  から  $6.21 \times 10^{-3} (\text{cm/g})$  まで低下している。

表 3 - 3 3 多孔性樹脂の空隙率と透水係数

特性 \ 種別	SP 23	SP 35	SP 58	SP 80
※ 空 孔 径 ( $\mu$ )	150~100	100~50	50~27	27~20
空 隙 率	0.371	0.370	0.369	0.351
透 水 係 数 ( $\text{cm/g}$ )	$8.47 \times 10^{-1}$	$5.00 \times 10^{-2}$	$3.09 \times 10^{-2}$	$6.21 \times 10^{-3}$
形状, 寸法; 円柱形, 半径 3.5 cm, 高さ 10.5 cm				

※ メーカーによる

セメントペーストおよびモルタルについては試料の定温乾燥による脱水量曲線 (図 3 - 7 2, 3 - 7 3) をもとに空隙率を求めたが、その結果を表 3 - 3 4 に示す。水・セメント比 3.5 ~ 5.0 のセメントペーストの空隙率は 2.9 ~ 4.6 % の範囲にあり、図 3 - 7 4 に示すように水・セメ

ント比とほぼ linear な関係がある。モルタルの場合は配合によって 20.4 ~ 38.4 % の値となるが、水・セメント比を 50% として砂・セメント比を変えた場合、空隙率は砂・セメント比の増加とともに linearly に減少している。

表 3-34 セメントペースト、モルタルの空隙率

試料	配 合 セメント:水:砂	空 隙 率
セメントペースト	1:0.35	0.299
	1:0.40	0.330
	1:0.45	0.362
	1:0.50	0.406
モルタル	1:0.5:0.5	0.289
	1:0.5:0.75	0.260
	1:0.5:1	0.234
	1:0.5:1.25	0.204
	1:1:2	0.384
	1:1:3	0.326
	1:1:4	0.314
形状 : 円板 寸法 : 表面積 40.15 cm <sup>2</sup> 厚さ 2.76~3.05 cm		

含水硬化樹脂の膨潤による体積変化は時間とともに進行し(図 3-75)、最終的な膨脹率は共重合剤濃度の増加に伴ない指数的に増加する(図 3-76)。膨潤状態のゲルについて求めた空隙率は、表 3-35 に示すように共重合剤濃度 5~35% の範囲で 99.3~89.7% となりゲル体のほとんどの部分が自由水で占められていることがわかる。共重合剤濃度の増加に伴なう空隙率の減少の状態を図 3-76 中に示す。

表 3-35

含水硬化樹脂の空隙率

共重合剤濃度 (%)	5	10	20	35
ゲル体積 ( $V_g; \text{cm}^3$ )	50.5	50.7	53.3	58.5
$\lambda^*$	0.399	0.406	0.391	0.391
空隙率 ( $f^{**}$ )	0.993	0.972	0.960	0.897

$$* \quad \lambda = \frac{C_{u\infty} - C_0}{C_{u0} - C_{u\infty}} \quad ** \quad f = \frac{V_1}{\lambda V_g} \quad V_1 = 20 \text{ ml}$$

#### 4-4-2 合成樹脂製硬質多孔体、セメントペースト、モルタル、含水硬化樹脂中における $\text{NH}_4^-$ , $^3\text{H}_2\text{O}$ の有効拡散係数

##### 1) 実験結果の解析方法

前節で述べたように、有限長多孔体内への拡散は、それが比較的初期の現象である場合には、半無限長多孔体内への拡散として取り扱っても実際上ほとんど誤差を生じない。たとえば上層液と多孔体内の間隙全容積との比である  $\lambda$  が 1 以下で、上層液の初期濃度と任意時間濃度との比  $(C_u - C_0)/(C_{u0} - C_0)$  が約 0.65 以上（無次元時間  $T$  でいえば  $T \leq 0.02$ ）である場合には有限長、半無限長多孔体内への拡散の解析結果がよく一致している（図 3-69）。

いま実験に用いた多孔体試料について間隙全容積を求め、これと上層液体積とから  $\lambda$  を算出してみると、多孔性樹脂の場合は  $\lambda$  の最大値が 0.70，含水硬化性樹脂の場合には一つの実験については 1.11 であるが他は 0.74 以下であり、これらの多孔体の場合には、 $(C_u - C_0)/(C_{u0} - C_0) > 0.65$  の間の測定値を半無限多孔体内の拡散として解析しても大きな誤差の介入をまねくことはないと考えられる。セメントペースト、モルタルの場合には、 $\lambda$  は 0.98～1.93 の範囲にあるが 1 以上の試料が多く、したがって他の二つの多孔体試料に比べて拡散に対する境界条件の影響が早期に表われると考えられる。有意な影響が  $(C_u - C_0)/(C_{u0} - C_0)$  のどの程度以下の値で表われるかは不明であるが、ここでは約 0.75 以上の範囲では多孔体底面境界の影響は無視できるものとし、この範囲内の測定値は半無限長多孔体内の拡散として解析した。

測定によって得られた  $(C_u - C_0)/(C_{u0} - C_0)$  の値から有効拡散係数  $D_0$  を求める手順は次の通りである。半無限長多孔体内で拡散が起こる場合の上層液の濃度変化は 3-84 式で表わされ、無次元時間  $T$  の変化にともなう濃度変化を図示すれば、図 3-69 中の  $\lambda=1$  の場合の曲線に相当

する。いまこの曲線を  $(c_u - c_o) / (c_{u0} - c_o) \geq 0.65$  の範囲で拡大すると図 3-77 のようになるが、任意時間後の測定によって得られた  $(c_u - c_o) / (c_{u0} - c_o)$  の値に対応する無次元時間  $T$  を曲線上で求めると、その時点での有効拡散係数は次式で算出できる。

$$D_e = \frac{TV^2}{fS^2t}$$

$V$  は上層液の体積、 $S$  は上層液と多孔体の接触面積、 $f$  は多孔体の " 拡散に有効な空隙率 " である。

## 2) 多孔性樹脂内における $3H_2O$ , $NH_4Cl$ の有効拡散係数

多孔性樹脂を用いて求めた  $H_2O$  の自己拡散に関する有効拡散係数 (以下  $D_e$ )  $NH_4Cl$  および  $H_2O$  と  $NaCl$  との相互拡散に関する  $D_e$  を表 3-36 に示す。まず同一性状の多孔体について測定時間別に  $D_e$  の変動をみると、平均値のまわりの最大変動率は全実験のうち 79% の場合において 30% 以下であり、平均をとれば 27% となる。こうした変動は必ずしも小さいとはいえないが、固体中や多孔体内での拡散に関する拡散係数の評価のしかたからみれば、許されうるものともいえる。さらに実験誤差の介入も考慮すれば、 $D_e$  測定法の理論的妥当性は実証されているものと考えられる。

つぎに同一性状の多孔体について、実験条件の差異が  $D_e$  の大きさに及ぼす影響をみると、上層液の体積が異なる場合、上層液から多孔体内への拡散とその逆の場合、多孔体内に異種の電解質が存在する場合 (相互拡散) と存在しない場合とでは、 $D_e$  の大きさに有意の差がみられない。拡散の方向が異なる場合や相互拡散の場合に、下方向への拡散物質の濃度が高いと、密度流輸送が生じて真の拡散現象を把握し難いが、本実験で採用した濃度ではこうした問題も生じていない。

拡散物質の違いによる  $D_e$  の変化は、同一性状の多孔体についてみれば、拡散物質自身のブラウン運動に基づく拡散性の差異によるものと考えられる。25℃における  $H_2O$  および  $NH_4Cl$  の拡散係数 (以下  $D_0$ ) はそれぞれ  $2.14 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ <sup>55)</sup> で前者は後者の約 1.2 倍であるが、SP 23 ~ SP 80 について得られた  $D_e$  についてみると、 $^3H_2O$  の  $D_e$  は  $NH_4Cl$  の  $D_e$  の 1.3 ~ 1.8 倍となっている。

つぎに多孔体の性状を特性づけるものとして空隙率をとりあげるとすれば、 $D_e$  の測定理論および算出過程ですでに多孔体の空隙性が考慮されているから、 $D_e$  は空隙率に無関係に一定となるべきである。実験に用いた多孔体はそれぞれ空孔径は異なるが空隙率はほとんど等しいため、上述した関係の有無を明確に検討することが困難であるが、空孔径が最小である SP 80 の場合を除けば多孔体の種類による  $D_e$  の変動は小さい。図 3-78 には多孔体の透水係数と  $D_e$  との関係を示す。透水係数

表 3-36 多孔性樹脂中における  $H_2O$  ,  $NH_4Cl$  の有効拡散係数

実験 No.	時 間 (分)	$D_e \times 10^6 (cm^2/s)$				備 考	
		SP23	SP35	SP58	SP80	上層溶液	多孔体内溶液
1	1440	2.16	2.74	2.36	2.16	$^3H_2O$ 12500 cpm/ml	純 水
	2685	2.26	3.08	2.76	5.90		
	5505	2.17	2.70	2.65	5.52		
	11280	3.13	3.14	3.15	5.80		
	平 均	2.42	2.92	2.73	4.85		
	変動率(%)	29	7	15	20		
2	1625	1.29	3.23	2.23	2.40	$NH_4Cl$ 100 ml 50 ppm (asN)	NaCl 0.1 M
	4325	1.61	1.38	1.96	3.22		
	7205	1.12	1.00	1.51	2.21		
	11520	1.42	1.06	2.32	2.56		
	平 均	1.36	1.67	2.01	2.60		
	変動率(%)	18	93	25	24		
3	1235	1.32	1.01	1.34	1.74	$NH_4Cl$ 50 ml 50 ppm (asN)	NaCl 0.02 M
	4480	0.92	1.16	1.71	1.95		
	8680	1.19	1.53	2.52	3.68		
	平 均	1.14	1.23	1.86	2.46		
	変動率(%)	15	24	35	50		
※ 4	1545			0.98		$NH_4Cl$ 100 ml 50 ppm (asN)	純 水
	2926			1.22			
	5545			1.62			
	6955			1.63			
	平 均			1.31			
5	1605	1.20	1.04	1.24	1.89	純 水 100 ml	$NH_4Cl$ 250 ppm (asN)
	4310	1.75	2.58	1.94	2.67		
	7375	1.85	2.54	2.07	3.15		
	11500	2.09	2.34	2.40	2.96		
	平 均	1.72	2.13	1.91	2.67		
6	1355	1.22	1.57	1.45	2.89	純 水 50 ml	$NH_4Cl$ 250 ppm (asN)
	4490	2.05	2.06	1.75	2.72		
	8685	1.71	2.40	1.88	3.02		
	平 均	1.66	2.01	1.69	2.88		
	変動率(%)	24	21	14	5		

温度: 23°C , 攪拌: 30 rpm , 接触面積: 37.92 cm<sup>2</sup>

※ 伝導度測定の場合

は多孔体の空隙構造を特性づける一つの指標であるが、これと $D_0$ との間にも明確な関係は認められない。

多孔体内におけるイオンや分子の拡散係数は、多孔体中における拡散に有効な空隙部分の割合のみならず空隙の形状や連続性によっても支配される。後者はいわゆるtortuosity であって、その影響度は通常tortuosity factor  $\tau$  で表わされるが、筆者の理論によって求まる $D_0$ は空隙性の影響が定量的に評価されているから、 $\tau$ は $D/D_0$ として求まる。前述した $H_2O$ と $NH_4Cl$ との $D$ を用いて $\tau$ を算出すると、拡散物質が $^3H_2O$ である場合の $\tau$ は幾分小さくて4~9,  $NH_4Cl$ の場合には6~16となり、球の充填体であるいわば理想的な多孔体でもtortuosityの影響が大きいことを示す。

### 3) セメントペーストおよびモルタル中における $^3H_2O$ の有効拡散係数

水・セメント比( $W/C$ )および砂・セメント比( $S/C$ )を変えた場合の有効拡散係数( $D_0$ )を表3-37に示す。 $D_0$ の平均値は $W/C$ が35~50%のセメントペーストでは $1.17 \times 10^{-7} \sim 1.75 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $W/C$ を50%,  $S/C$ を50~125%としたモルタル(モルタルA)では $1.56 \times 10^{-7} \sim 2.24 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $W/C$ を100%,  $S/C$ を200~400%としたモルタル(モルタルB)では $8.94 \times 10^{-7} \sim 1.18 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ となり、同一種類の試料間の変動は比較的小さい。したがってまた $D_0$ は、セメントペーストやモルタルの空隙率にもほぼ無関係とみなせる(図3-79)。

モルタルBについて求めた $D_0$ はモルタルAの場合に比べて約7倍の値を示しているが、モルタルBは $W/C$ ,  $S/C$ ともに過大であって内部の空隙構造、とくにtortuosityが変化していると考えられる。多孔性樹脂の場合と同様にtortuosity factor  $\tau$ を算出すると、セメントペーストでは $1.2 \times 10^2 \sim 1.8 \times 10^2$ , モルタルAでは $10^2 \sim 1.8 \times 10^2$ , モルタルBでは $1.8 \sim 2.4$ となる。

前節においてセメント固化体中の $^{137}Cs$ の拡散係数を求めたが、これは空隙を持たない固体の固相における拡散理論に基づいて得られたものである。そこで表3-24に示す内部拡散係数のうち、 $W/C$ が35~50%で水道水に浸漬した固化体について得られた内部拡散係数をその固化体の空隙率で除してみると、 $0.9 \times 10^{-7} \sim 1.3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ となって本節において得られた値に近いものとなる。佐々木ら<sup>37) 38)</sup>は、4-2-2, 1)に述べた方法によってモルタル中における $Cl^-$ や $^{131}I$ の内部拡散係数を測定しているが、なかでも本実験における配合に比較的近いものについてみると、C:W:Sが1:0.65:2, 1:0.65:2.7, 1:0.65:3.3のモルタルにおける $Cl^-$ の拡散係数はそれぞれ $5 \times 10^{-10} \sim 8 \times 10^{-9}$ ,  $5 \times 10^{-9} \sim 1.4 \times 10^{-8}$ ,  $8.5 \times$



表 3-37 セメントペーストおよびモルタル中における $^3\text{H}_2\text{O}$ の有効拡散係数

	時間 (min)	$\frac{C_u - C_0}{C_{u0} - C_0}$	$D_e$ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	$\frac{C_u - C_0}{C_{u0} - C_0}$	$D_e$ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	$\frac{C_u - C_0}{C_{u0} - C_0}$	$D_e$ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	$\frac{C_u - C_0}{C_{u0} - C_0}$	$D_e$ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )
セ メ ン ト ペ ー ス ト		C:W=1:0.35		1:0.4		1:0.45		1:0.5	
	1630	0.9771	$4.85 \times 10^{-8}$	0.9530	$1.21 \times 10^{-7}$	0.9471	$1.31 \times 10^{-7}$	0.9377	$1.53 \times 10^{-7}$
	3360	0.9188	$1.52 \times 10^{-7}$	0.9017	$2.06 \times 10^{-7}$	0.9202	$1.19 \times 10^{-7}$	0.8988	$1.80 \times 10^{-7}$
	4815	0.9029	$1.54 \times 10^{-7}$	0.8870	$1.98 \times 10^{-7}$	0.8798	$2.08 \times 10^{-7}$	0.8870	$1.61 \times 10^{-7}$
	平均		$1.17 \times 10^{-7}$		$1.75 \times 10^{-7}$		$1.53 \times 10^{-7}$		$1.65 \times 10^{-7}$
モ ル タ ル		C:W:S=1:0.5:0.5		1:0.5:0.75		1:0.5:1		1:0.5:1.25	
	1645	0.9508	$1.28 \times 10^{-7}$	0.9529	$1.10 \times 10^{-7}$	0.9627	$1.12 \times 10^{-7}$	0.9485	$1.80 \times 10^{-7}$
	3390	0.9114	$1.59 \times 10^{-7}$	0.9021	$1.84 \times 10^{-7}$	0.9148	$1.95 \times 10^{-7}$	0.9061	$2.37 \times 10^{-7}$
	4850	0.8902	$1.81 \times 10^{-7}$	0.8682	$2.49 \times 10^{-7}$	0.8739	$3.26 \times 10^{-7}$	0.8851	$2.56 \times 10^{-7}$
	平均		$1.56 \times 10^{-7}$		$1.81 \times 10^{-7}$		$2.11 \times 10^{-7}$		$2.24 \times 10^{-7}$
		C:W:S=1:1:2		1:1:3		1:1:4		備 考	
	1650	0.8170	$1.02 \times 10^{-6}$	0.8584	$8.51 \times 10^{-7}$	0.8397	$1.01 \times 10^{-6}$	拡散成分: $^3\text{H}_2\text{O}$ 上層液:50ml 接触面積:40.15 $\sim 47.54 \text{ cm}^2$ 温度:23℃ 攪拌:30rpm	
	3385	0.7434	$1.13 \times 10^{-6}$	0.8004	$9.21 \times 10^{-7}$	0.7558	$1.34 \times 10^{-6}$		
	4840	(0.6722)	( $1.53 \times 10^{-6}$ )	0.7702	$9.11 \times 10^{-7}$	(0.7060)	( $1.52 \times 10^{-6}$ )		
	平均		$1.07 \times 10^{-6}$		$8.94 \times 10^{-7}$		$1.18 \times 10^{-6}$		

$10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$  であり、試料の厚さによって、また液濃度の変化を増加側で測定するかあるいは減少側で測定するかによって内部拡散係数が変動している。空隙率の測定値はないがおよそ20~40%と仮定しても、本実験において得られた $D_e$ に比べて1~2桁の大きさの違いがある。こうした結果は測定法の理論的厳密さの違いによるものと考えられる。

#### 4) 含水硬化樹脂中における $^3\text{H}_2\text{O}$ の有効拡散係数

表3-38に示すように含水硬化樹脂(ゲル)中における $^3\text{H}_2\text{O}$ の有効拡散係数( $D_e$ )は、多孔性樹脂やセメントペースト、モルタルについて得られた $D_e$ に比べて相当大きく、共重合剤濃度が5~35%の範囲で $1.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} \sim 8.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ の値を示す。ゲルの構造は、重合物粒子が網目状に連続した固相と、網目間に連続した、また重合物粒子に吸着、結合した水の相とから成るものと考えられているが、非可逆的に吸着、結合した水は多くはなく、拡散に有効な空隙

表3-38 含水硬化性樹脂中における  $^3\text{H}_2\text{O}$  の有効拡散係数

時間 (min)	$\frac{C_u - C_o}{C_{uo} - C_o}$	$D_e$ ( $cm^2/s$ )	$\frac{C_u - C_o}{C_{uo} - C_o}$	$D_e$ ( $cm^2/s$ )	$\frac{C_u - C_o}{C_{uo} - C_o}$	$D_e$ ( $cm^2/s$ )	$\frac{C_u - C_o}{C_{uo} - C_o}$	$D_e$ ( $cm^2/s$ )
	SS 5%		SS 20%		SS 35%		SS 35%※	
235	0.865	$1.25 \times 10^{-5}$	0.870	$1.07 \times 10^{-5}$	0.880	$9.23 \times 10^{-6}$	0.887	$9.59 \times 10^{-6}$
490	0.803	$1.53 \times 10^{-5}$	0.831	$9.00 \times 10^{-6}$	0.854	$6.72 \times 10^{-6}$	0.874	$5.78 \times 10^{-6}$
830	0.779	$1.10 \times 10^{-5}$	0.792	$8.51 \times 10^{-6}$	0.821	$6.41 \times 10^{-6}$	0.837	$6.15 \times 10^{-6}$
1555	0.653	$1.92 \times 10^{-5}$	0.685	$1.16 \times 10^{-5}$	0.719	$1.07 \times 10^{-5}$	0.729	$1.16 \times 10^{-5}$
平均		$1.45 \times 10^{-5}$		$9.95 \times 10^{-6}$		$8.27 \times 10^{-6}$		$8.28 \times 10^{-6}$
tortuosi- ty factor		1.5	2.2		2.6		2.6	
備考	拡散成分: $^3\text{H}_2\text{O}$ , 上層液: 100ml , ゲル: 150ml , ※: 100ml 接触面積: $3.106 \sim 34.25 \text{ cm}^2$ , 温度: $23^\circ\text{C}$ , 攪拌: 30rpm							

率、つまり液相体積の割合は90~99% (表3-35) である。しかも液相の連続性が高くtortuosity の程度が低いため、 $D_e$  は  $^3\text{H}_2\text{O}$  の自己拡散係数に近い値となっている。ただし共重合剤濃度が増加し固相の割合がふえると tortuosity の程度も幾分高まり、共重合剤濃度が5~35%の範囲で tortuosity factor は1.5~2.6となる。

ゲル中での分子やイオンの拡散については従来より化学の分野で研究が進められ、実測値も集積されている。前述のとおりこれらはほとんどが March と Weaver とによる測定理論を基礎としているが、拡散に有効な空隙の占める割合が考慮されていない点に1つの問題がある。White と Dorion<sup>50)</sup> は10% acrylamide polymer gel 中での蔗糖、尿素、KCl の拡散係数を測定し、それぞれ  $0.25 \times 10^{-5}$  ,  $0.97 \times 10^{-5}$  ,  $1.27 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  の値を得ており、また gelation gel , cellulose gel などについてもそれぞれ Friedman<sup>51)</sup> , Klemm<sup>52)</sup> 等が測定を行なっている。これらの研究はゲル中拡散係数を求めることも一つの目的ではあるが、拡散係数自体あるいは拡散係数と透水係数との関係をもとにゲルの細孔構造を推定することが主目的となっており、興味ある結果も得られている。

表3-39には多孔性樹脂の場合も含めて、温度が異なる場合の  $D_e$  の値を示すが、 $23^\circ\text{C}$  から  $3^\circ\text{C}$  に低下することによって  $D_e$  はおよそ  $1/2 \sim 1/3$  に減少している。温度変化によるゲルや多孔性樹脂の細孔構造の変化は不明であるが、 $^3\text{H}_2\text{O}$  自身の拡散性の変化が主たる原因と考えられる。

温度と拡散係数との関係は、

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}}$$

で示される。<sup>55)</sup> ここで  $D_0$  は頻度因子、 $Q$  は活性化エネルギー、 $R$  はガス定数、 $T$  は絶対温度である。

表 3-39 有効拡散係数に対する温度の影響

多孔体		時間 (分)	温度 3℃		温度 23℃		備 考
			$\frac{C_u - C_0}{C_{u0} - C_0}$	$D_e$	$\frac{C_u - C_0}{C_{u0} - C_0}$	$D_e$	
含水硬化性樹脂	SS※ 5%	280	0.941	$1.70 \times 10^{-6}$	0.854	$1.04 \times 10^{-5}$	拡散成分： $^3\text{H}_2\text{O}$ 上層液：100 ml 接触面積：32.26 $\text{cm}^2$ ゲル体積：300 ml 攪拌：30 rpm
		535	0.871	$4.08 \times 10^{-6}$	0.793	$1.23 \times 10^{-5}$	
		1580	0.774	$5.15 \times 10^{-6}$	0.630	$1.93 \times 10^{-5}$	
		平均		$3.64 \times 10^{-6}$		$1.39 \times 10^{-5}$	
	SS※ 20%	280	0.934	$2.03 \times 10^{-6}$	0.879	$7.08 \times 10^{-6}$	
		535	0.895	$2.71 \times 10^{-6}$	0.835	$7.46 \times 10^{-6}$	
		1580	0.899	$3.54 \times 10^{-6}$	0.713	$9.72 \times 10^{-6}$	
		平均		$2.76 \times 10^{-6}$		$8.09 \times 10^{-6}$	
多孔性樹脂	SP 80%	1375	0.8351	$1.68 \times 10^{-6}$	0.7740	$3.60 \times 10^{-6}$	拡散成分： $^3\text{H}_2\text{O}$ 上層液：50 ml 接触面積：37.92 $\text{cm}^2$ 攪拌：数時間間隔
		2640	0.7593	$2.19 \times 10^{-6}$	0.6997	$3.85 \times 10^{-6}$	
		4065	0.7341	$1.83 \times 10^{-6}$	0.6479	$3.91 \times 10^{-6}$	
		平均		$1.90 \times 10^{-6}$		$3.79 \times 10^{-6}$	

※ SS：共重合剤

#### 4-5 結 語

固体あるいは多孔体中におけるイオンや分子の拡散係数は、拡散の初期および境界条件を変えることによって、原理的には種々の方法で測定することができる。たとえば前節において述べたように拡散物質を含む固化体からの溶出速度や溶出量を実測するのも一つの方法であるが、本節ではゲル中における拡散係数の測定法の適用を試み、一定体積の液中から多孔体内へ拡散が生じる場合の液の濃度変化から拡散係数を求める方法について、理論的、実験的な検討を加えた。すなわち拡散に

有効な空隙率を考慮することによって、March と Weaver とによる測定理論をさらに一般化し、また多孔体の長さの条件を無視することによってより簡明な解析理論式を導き、これらの数値解析を行なってそれぞれの理論の厳密性と適用限界について考察した。その結果、筆者の導いた式がより厳密であること、また測定時間を適切に選ぶことによってより簡明な解析理論式を適用しうること、などが明らかにされた。さらにこの理論に基づき、多孔性樹脂柱やセメントペースト、モルタル、含水硬化樹脂などについて、 $^3\text{H}_2\text{O}$  や  $\text{NH}_4\text{Cl}$  の有効拡散係数を実測するとともに、理論が妥当であることを示し、有効拡散係数と多孔体の空隙構造との関係について tortuosity factor などをもとに種々の考察を加えた。

本節で得られた有効拡散係数は、固化体からの溶出や容器からの漏出の定量的な解析においてすべてが直ちに適用しうるものとはいえないが、同様な測定法と解析理論とを用いることによって、コンクリートをはじめ多くの多孔体について比較的容易に有効拡散係数を求めることができるであろう。

## 参 考 文 献

- 1) Emelity, L.A., Christenson, C.W. and Fowler, E.B.: "Disposal of  $^{241}\text{Am}$  -  $^{239}\text{Pu}$  raffinate solutions by fixation with cement", TID-4500, (1965)
- 2) White, J.M. and Iahaie, G.: "The disposal of moderately radioactive solutions in a cement mortar", AECL-1085, Chalk River, (1960)
- 3) 岩井重久、井上頼輝、寺島泰: "放射性廃棄物の海洋投棄処分に関する研究—固化投棄体中放射性成分の溶出について—", 土木学会昭和41年度関西支部年次学術講演会講演概要集, p. 157, (1966)
- 4) 岩井重久、井上頼輝、寺島泰: "固化体中放射性物質の海中への溶出に関する研究", 昭和41年度文部省科学研究費による研究報告集録(放射線影響編), 日本学術振興会, p. 216, (1967)
- 5) 岩井重久、井上頼輝、寺島泰、他: "放射性廃棄物の海洋投棄処分に関する研究—廃液のセメント固化法と固化体中における核種の形態について—", 土木学会第22回年次学術講演会概要集, p. 176, (1967)
- 6) 岩井重久、井上頼輝、寺島泰: "放射性の廃液とスラッジとのセメント固化に関する研究(セメントミルク中での放射性核種の挙動)", 京都大学工学研究所彙報, 第33輯, p. 39, (1968)
- 7) 木村健二郎: 放射線データブック, 地人書館, p. 130, (1961)
- 8) Blolch, W.E. and Gloyna: "Radioactivity transport in water", USAEC Contract AT(11-1)-490, (1963)
- 9) Brown, P.G.M.: "Nitro Complexes of nitrosylruthenium", J. Inorganic and Nucl. Chem. Vol. 13, p. 73, (1960)
- 10) Fletcher, J.M., et al.: "Nitrosylruthenium nitro complexes in a aqueous nitric acid", J. Inorg. and Nucl. Chem., Vol. 12, p. 154, (1959)
- 11) 筒井天尊 "凝集沈殿処理を中心とした低レベル放射性廃水処理の研究", 博士論文, p. 29, (1961)

- 12) Clarke, J.H., Cumberland, R.F. and Wright, T.D.: "The decontamination of synthetic effluents by a combined copper ferrocyanide iron phosphate treatment, laboratory trials", AERE-R 3445, (1960)
- 13) Moore, R.L. and Burns, R.E.: "Fission-product recovery from radioactive effluents", 2nd Intern. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Vol. 18, p. 231, (1959)
- 14) 大塩敏樹: "イオン交換を中心とした放射性廃水処理の研究", 博士論文, p. 22, (1967)
- 15) 岩井重久, 井上頼輝, 寺島泰: "固化体中放射性核種の溶出に関する研究", 昭和42年度文部省科学研究費による研究報告集録(放射線影響編) 日本学術振興会, p. 254, (1968)
- 16) 岩井重久, 井上頼輝, 寺島泰: "放射性廃棄物のセメント固化処理——セメントミルク中における放射性核種の挙動——", 日本保健物理協議会 第3回研究発表会要旨集, p. 39, (1968)
- 17) 岩井重久, 井上頼輝, 寺島泰: "放射性廃棄物の海洋投棄処分に関する研究——固化体中放射性成分の溶出と海洋における拡散について——", 土木学会第22回年次学術講演会講演概要, p. 177, (1967)
- 18) 岩井重久, 寺島泰: "放射性の廃液とスラッジとの固化処理(固化体中放射性核種の溶出機構について)", 京都大学工学研究所彙報, 第33輯, p. 40, (1968)
- 19) Blanco, R.E. and Struxness, E.G.: "Waste treatment and disposal progress report for October and December, 1961", Nuclear Science Abstract, Vol. 16, No. 10, p. 2069, (1962)
- 20) Bonniand, R. and Sonbret, C.: "The present state of research on the vitrification of concentrated solution of fission products", Nuclear Science Abstracts, Vol. 16, No. 19, p. 3409, (1962)
- 21) Paige, B.E.: "Leachability of glass prepared from highly radioactive calcined alumina waste", AEC Research and Development Report, Waste Disposal and processing, TID-

- 4500 (IDO-14672), (1966)
- 22) Rastogi, R.C., Sehgal, J.D. and Thomas, K.T.: "Investigation of materials and method for fixation of low and medium level radioactive waste in stable solid media", TID-22531, (1965)
  - 23) Dejonghe, P. et al.: "Asphalt conditioning and underground storage of concentrates of medium activity", Proc. of the Third Intern. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Vol.14, U.N., p.343, (1965)
  - 24) Belchim, S.A.: "Research into water and radioactive residue treatment", EURAEC-443, (1962)
  - 25) Belchim, S.A.: "Research into Water and radioactive residue treatment", EURAEC-518, (1962)
  - 26) Belchim, S.A.: "Insolubilization of radioactive concentrates by asphalt coating", EURAEC-695, (1963)
  - 27) Levich, V.G.: "Physicochemical hydrodynamics, Prentice-Hall, p.42, (1962)
  - 28) 広田鋼蔵, : "反応速度論", 岩波講座現代化学 I.D., p.89, (1956)
  - 29) 玉虫文一 (訳) : コロイド化学, 培風館, (1967)
  - 30) 岩井重久, 井上頼輝, 寺島泰, 青山勲, : "放射性廃棄物のセメント固化処理——固化体中放射性核種の溶出について、——", 日本保健物理協議会第3回研究発表会要旨集, p.37, (1968)
  - 31) 岩井重久, 井上頼輝, 寺島泰, 青山勲. : "放射性廃棄物の海洋処分——固化体内核種の溶出機構——", 土木学会第23回年次学術講演会講演概要 (II), p.583, (1968)
  - 32) Bird, R.B. : Transport phenomena, John Wiley, p.514, (1960)
  - 33) 外島 忍 : 電気化学, 朝倉書店, p.253, (1966)
  - 34) Cerrie, C.P., : Disposal of radioactive wastes, Vol.1, IAEA, p.231, (1960)
  - 35) 広瀬孝太郎 : "放射性液状廃棄物処理の研究", 空気調和衛生工学会誌, Vol.37,

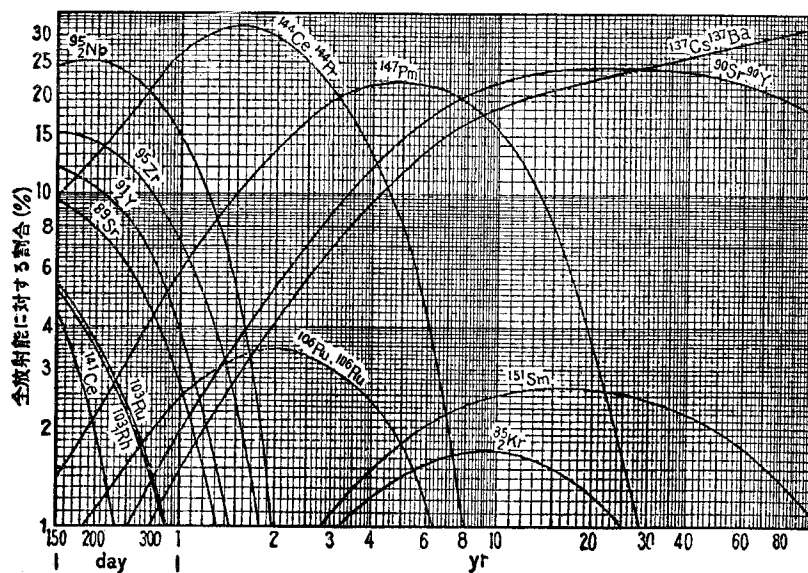
No.6, p.32, (1963)

- 36) Lazzarini, E. et al.: "Sulla fissazione di rifiuti altamente radioattivi in cementi", L'Industria Italiana del Cemento, Vol.33, p.45, (1963)
- 37) 佐々木忠義, 他.: "海洋投棄用放射性廃棄物容器に関する研究 —モルタル試料の透水および拡散(1)—", 日本海洋学会誌, Vol.20, No.4, p.14, (1964)
- 38) 佐々木忠義, 他.: "海洋投棄用放射性廃棄物容器に関する研究 —モルタル試料の透水および拡散(2)—", 日本海洋学会誌, Vol.22, No.6, p.1, (1966)
- 39) Bosanquet, C.H.: British TA Report BR-507, (1944)
- 40) Pollard, W.G. and Present, R.D.: Phys.Rev., Vol.73, p.762, (1948)
- 41) Wheeler, A.: Advances in Catalysis, 1, Academic press, (1951)
- 42) Evans, R.B., Watson, G.M, and Mason, E.A.: Jour. Chem. Phys., Vol.35, p.2076, (1962)
- 43) 若尾法昭, 舟木俊彦: 化学工学, Vol.31, No.5, p.79, (1967)
- 44) 岩井重久, 寺島 泰: "多孔性媒質中におけるイオンの拡散と拡散係数の測定法", 土木学会関西支部年次学術講演会講演概要, p.183, (1967)
- 45) 岩井重久, 寺島 泰: "固化体中放射性核種の溶出に関する研究(多孔体内の拡散と拡散係数の測定法とに関する研究)", 京都大学工学研究所彙報、第33輯, p.38, (1968)
- 46) 岩井重久, 井上頼輝, 寺島 泰: "固化体中放射性核種の溶出に関する研究 —多孔性媒質中における拡散と有効拡散係数の測定法に関する一考察 —", 保健物理, Vol.3, p.261, (1968)
- 47) Weisz, P.B.: Z.Phys. Chem., Neue Folge, Vol.11, p.1, (1957)
- 48) Wicke, E. and Kallenbach, R.: Kolloid Z., Vol.97, p.135, (1941)
- 49) March, H.W. and Weaver, W.: "The diffusion problems from a solid in contact with a stirred liquid", phys.



- Rev., Vol.31, p.1072, (1928)
- 50) White, M.L. and Dorion, G.H.: "Diffusion in a crosslinked acrylamide polymer gel", Jour. of Polymer. Science, Vol.55, p.731, (1961)
- 51) Friedman, L. and Kraemer, E.O.: "The structure of gelatin gels from study of diffusion", Jour. of Am. Chem. Soc., Vol.52, No.4, p.1295, (1930)
- 52) Klemm, K. and Friedman, L.: "The structure of cellulose acetate gels from study of diffusion", Jour. of Am. Chem. Soc., Vol.54, p.2637, (1932)
- 53) 岩井重久, 井上頼輝, 寺島 泰, 福井正美 : "放射性廃棄物の固化処理 — 固化体中核種の拡散と有効拡散係数の測定法について —", 日本保健物理協議会第3回研究発表会要旨集, p.38, (1968)
- 54) 岩井重久, 井上頼輝, 寺島 泰, 福井正美 : "放射性廃棄物の固化処理 — 固化体中核種の拡散と有効拡散係数の測定について —", 土木学会第23回年次学術講演会講演概要(II), p.581, (1968)
- 55) 日本化学会 : 化学便覧(基礎編), 丸善, p.1044, (1966)

図3-1 核分裂生成物の放射能の相対強度



### 図3-2 セメントによる放射性核種の吸着除去

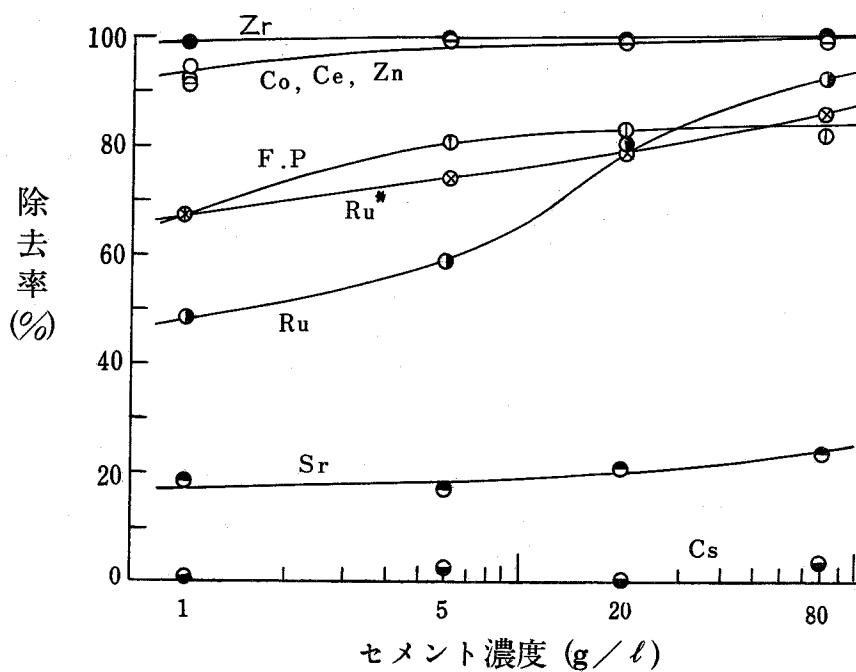


図3-3 セメントミルク液相のCa濃度、P-アルカリ度、pH

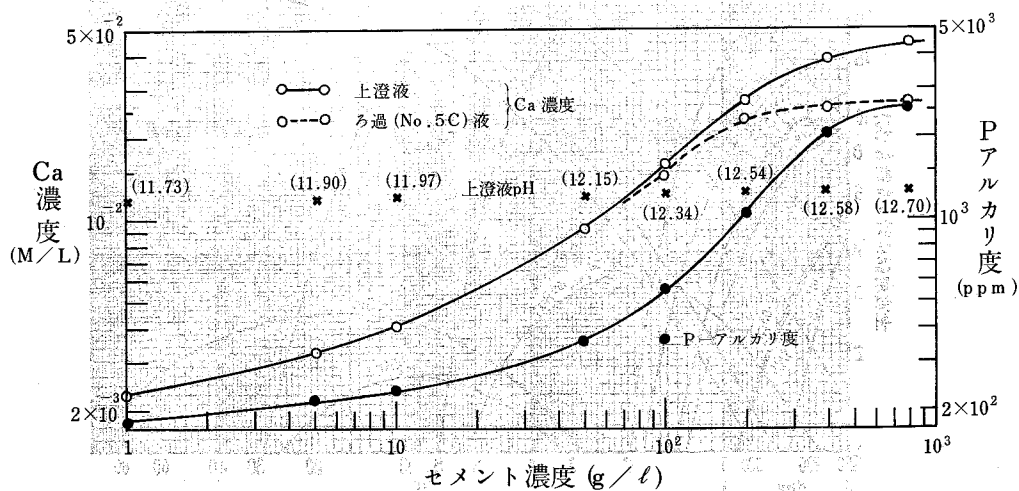


図3-4 セメントミルクろ過液中放射性核種のろ紙による吸着除去に対するpHの影響

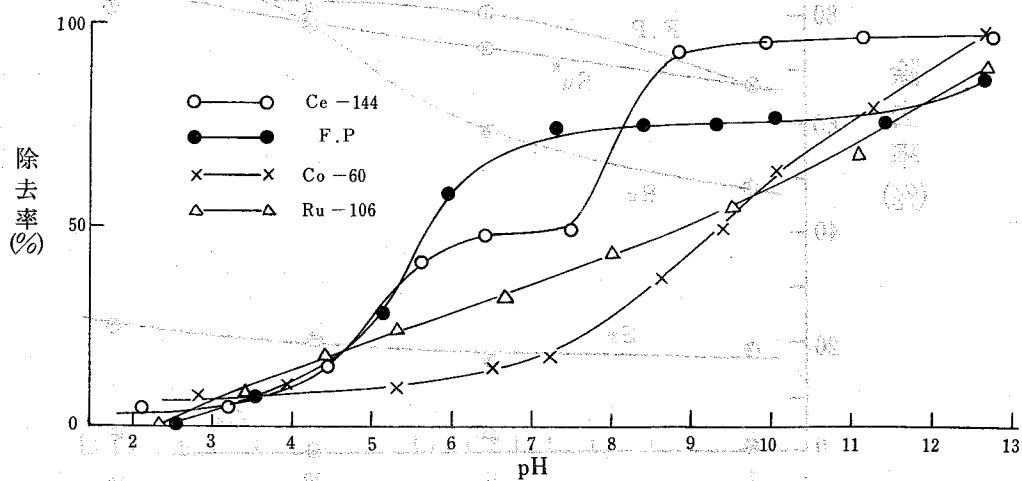


図3-5 水酸化アルミニウムにより共沈除去された $^{90}\text{Sr}$ の、セメントミルク中における安定性

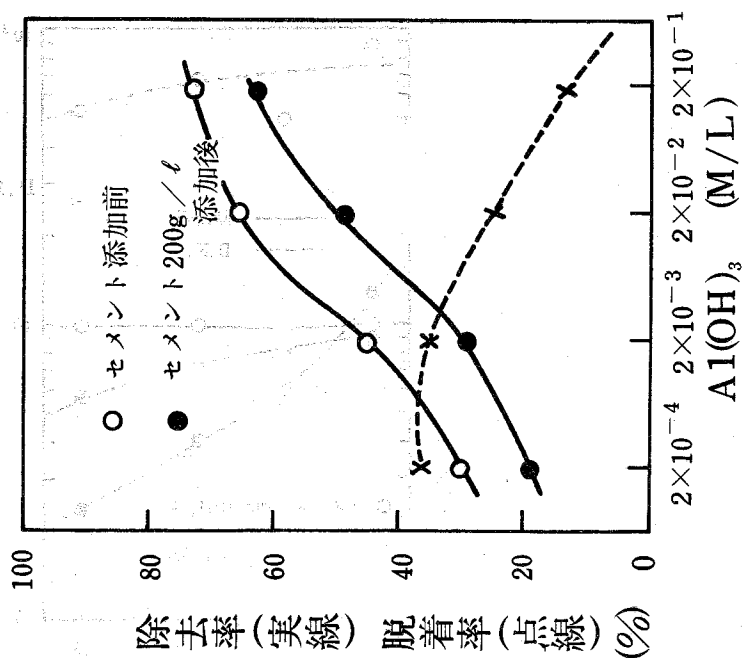


図3-6 水酸化第2鉄により共沈除去された $^{90}\text{Sr}$ の、セメントミルク中における安定性

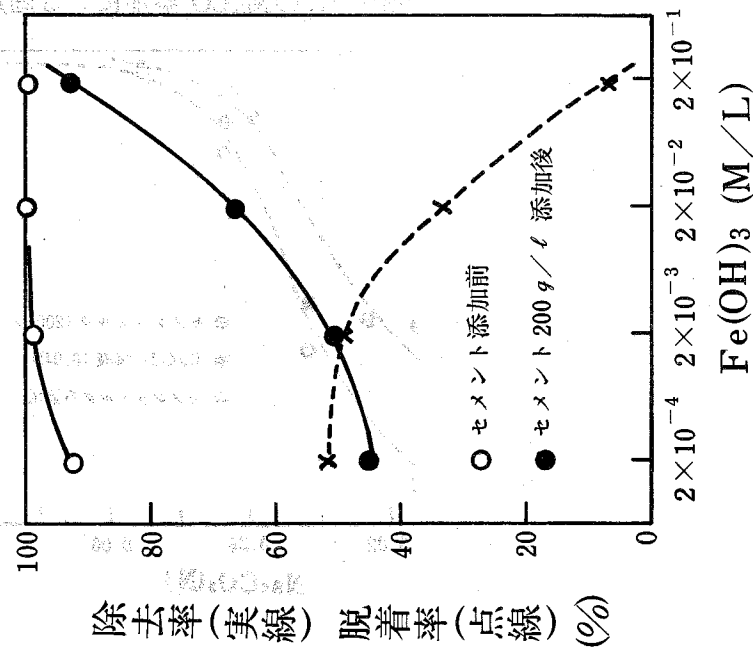


図3-7 セメントミルクおよびセメントミルクろ過液中 $^{90}\text{Sr}$ の $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 添加による固定

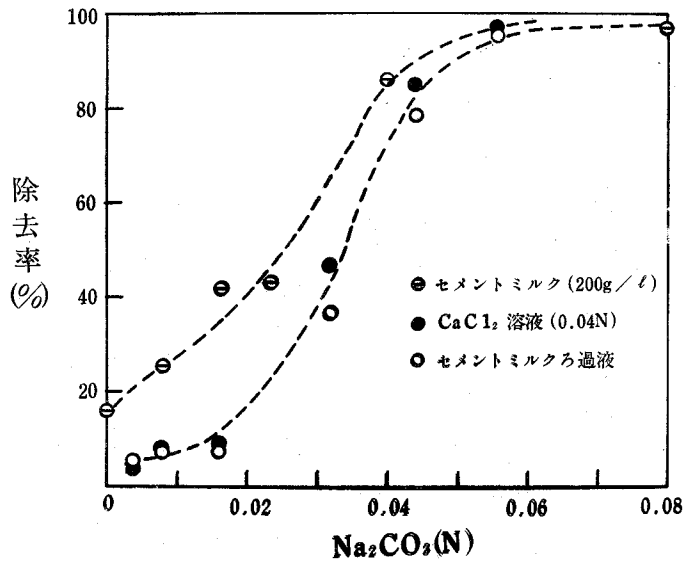


図3-8 合成廃液中Srの除去に対する廃液濃度の影響とセメント添加による除去Srの再溶出

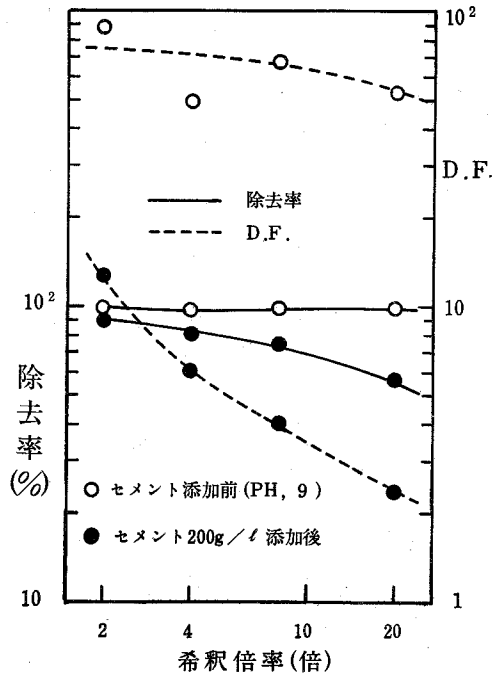


図3-9 フェロシアン化ニッケルによる  $^{137}\text{Cs}$  の除去に対する pH の影響

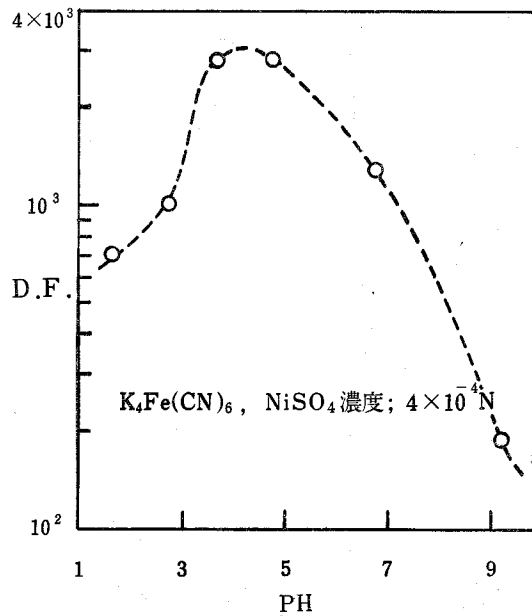


図3-10 フェロシアン化亜鉛による水道水および合成廃液中  $\text{Cs}$  の除去

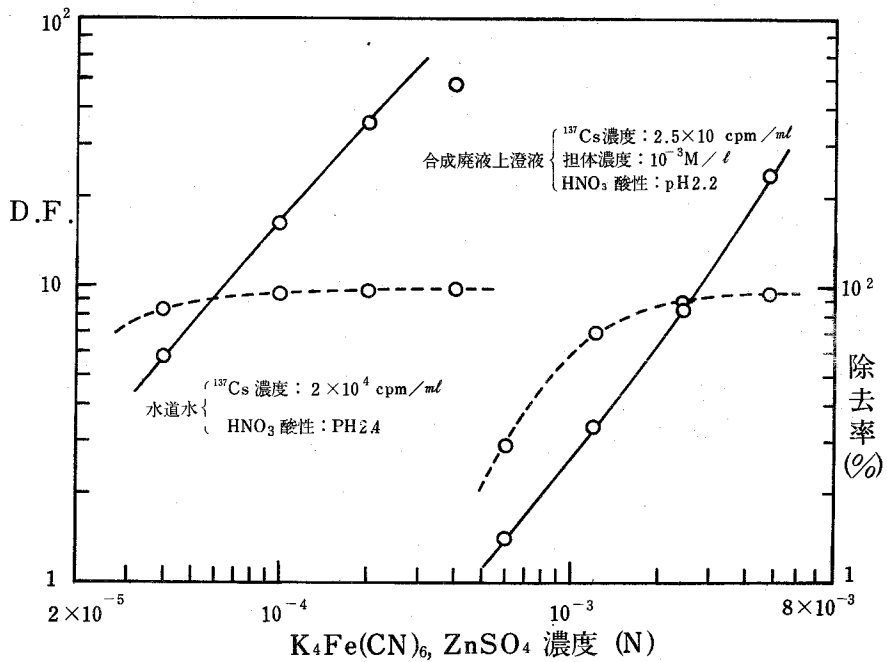


図3-11 粘土鉱物によるセメント  
ミルク中  $^{137}\text{Cs}$  の除去

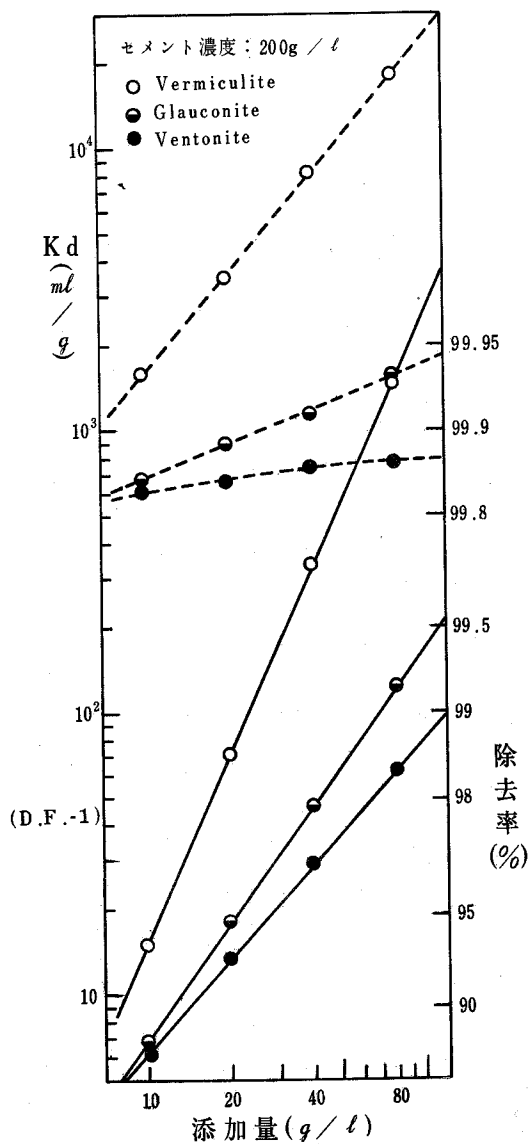


図3-12 セメントミルク中  $^{137}\text{Cs}$  の  
Vermiculite による除去

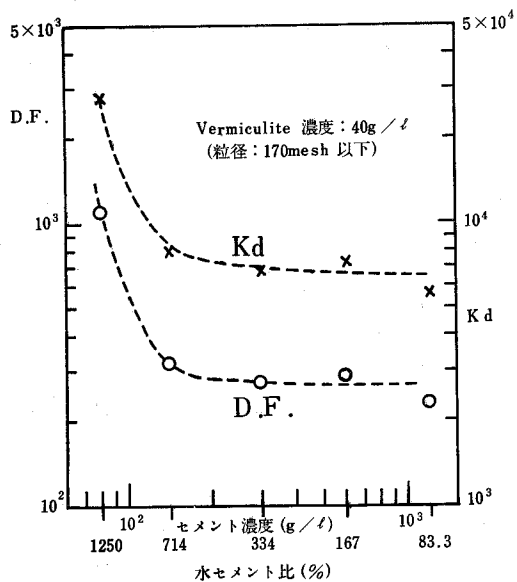


図3-13 セメントミル中  $^{137}\text{Cs}$  の粘土鉱物による除去に対する粒径の影響

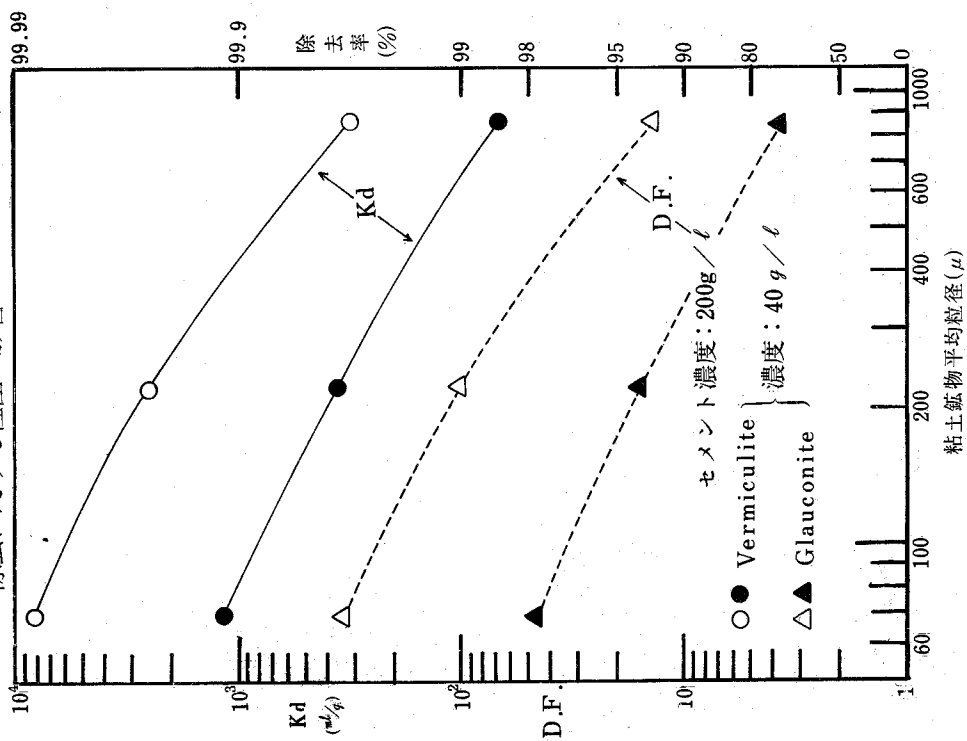


図3-14 粘土鉱物による  $^{137}\text{Cs}$  の除去に対する  $\text{Ca}^{2+}$  の影響

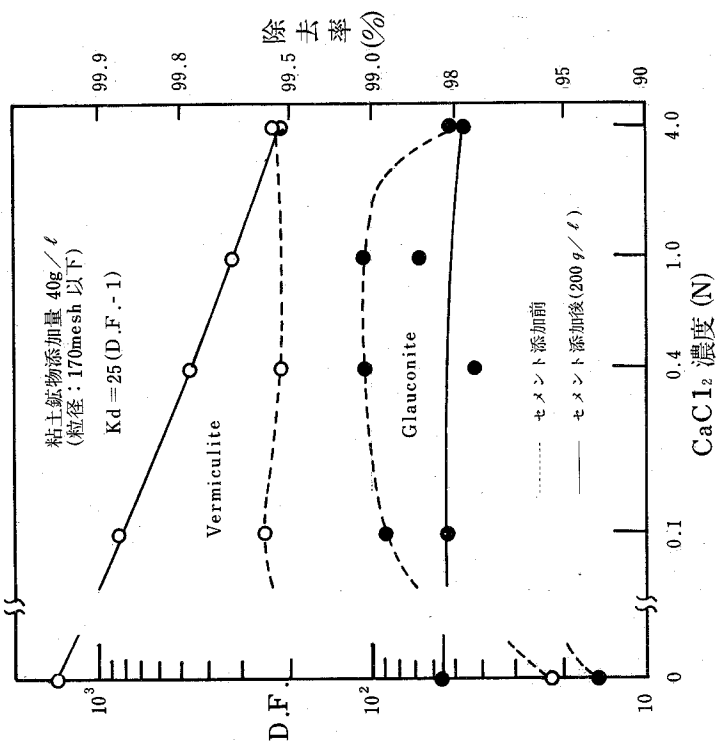




図3-15 粘土鉱物による $^{137}\text{Cs}$ の除去に対する $\text{Na}^+$ の影響

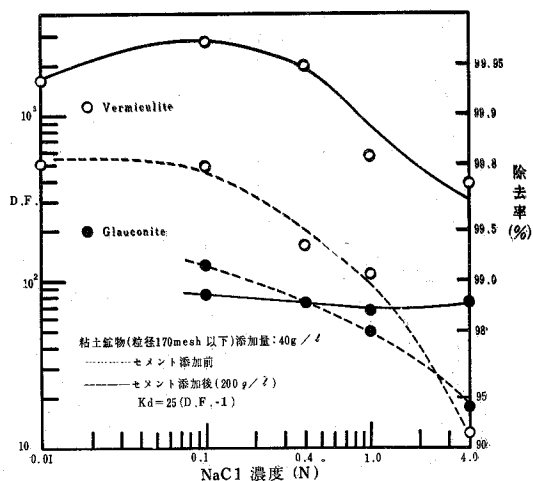


図3-17 Vermiculiteによる $^{137}\text{Cs}$ の除去に対する担体共存の影響

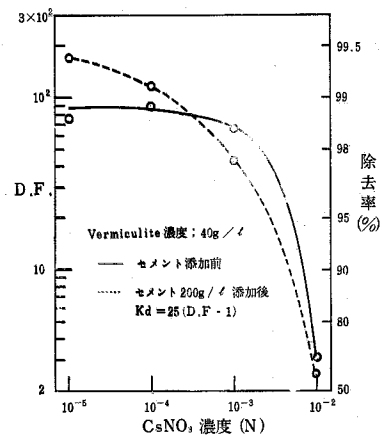


図3-16 Vermiculiteによる $^{137}\text{Cs}$ の除去に対する $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ , および $\text{Ca}^{2+}$ の影響

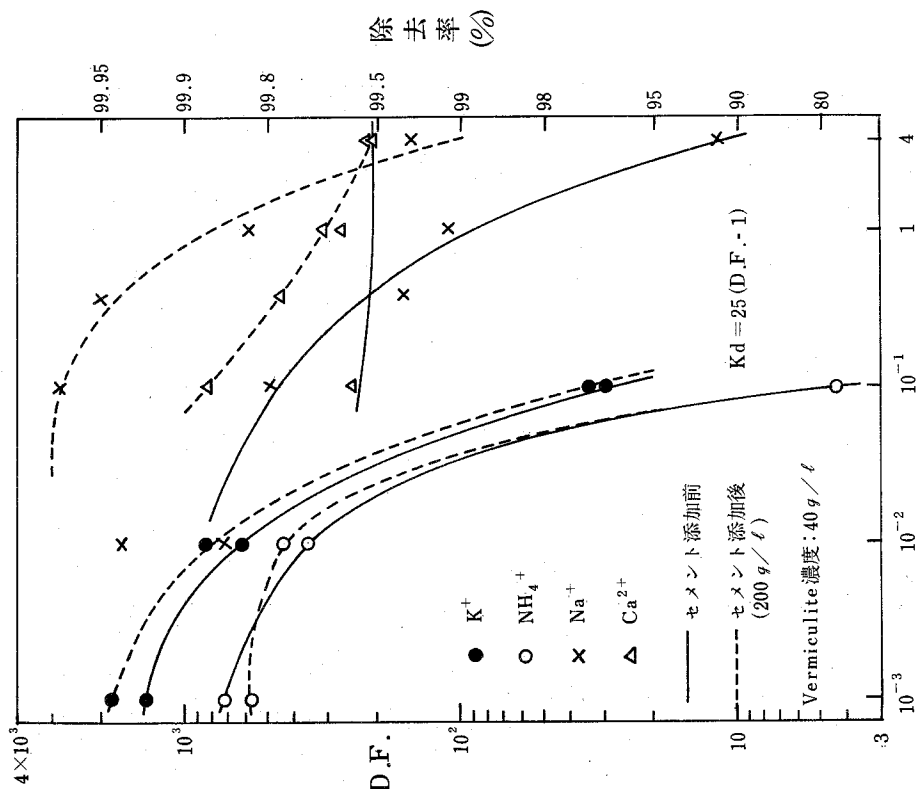


図3-18 Vermiculite による  $^{137}\text{Cs}$  の除去  
(他種イオン共存下におけるD.F.  
および除去率と添加量との関係)

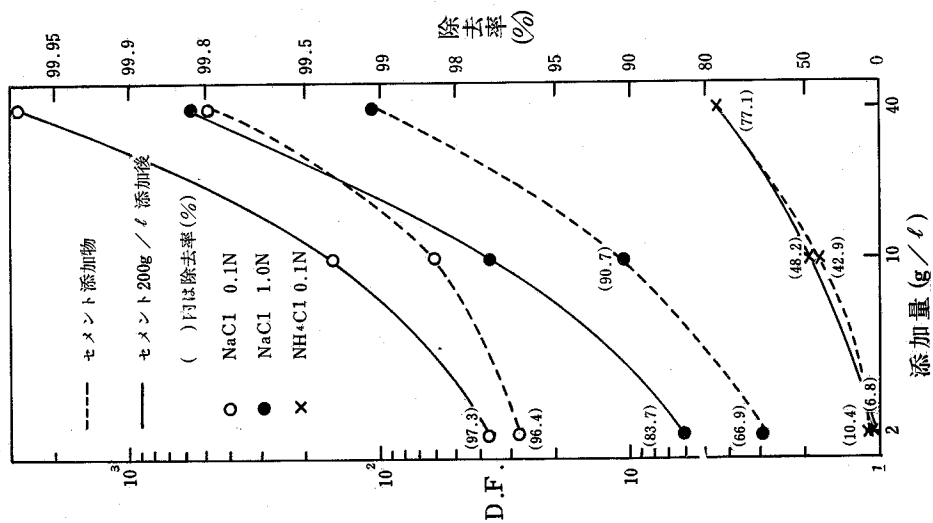


図3-19 Vermiculite による  $^{137}\text{Cs}$  の除去  
(他種イオン共存下におけるKd  
と添加量との関係)

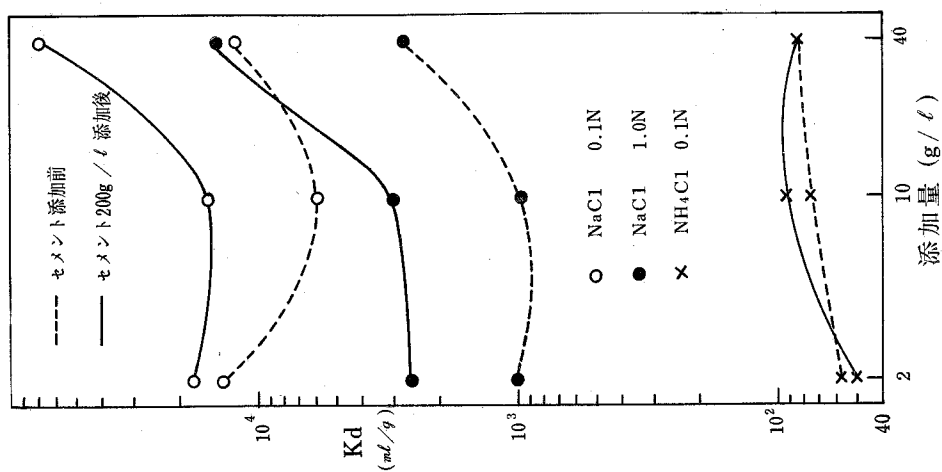


図3-20 Vermiculite による  $^{137}\text{Cs}$  の除去  
(担体共存下における除去率および  
Kdと添加量との関係)

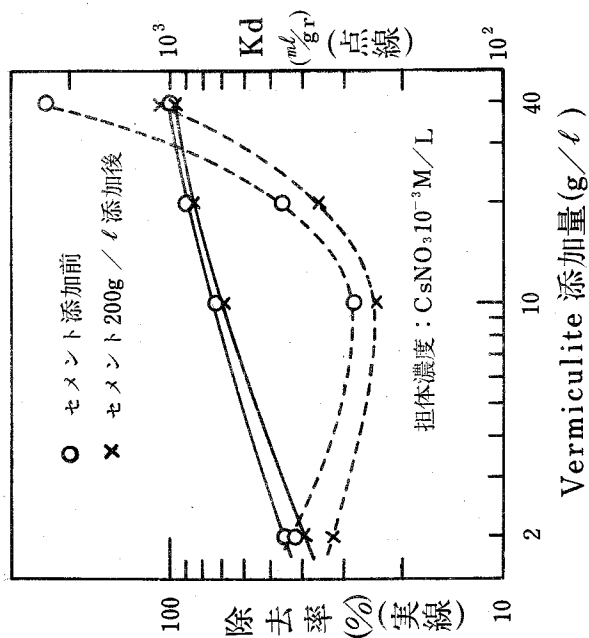


図3-21 Vermiculite による  $^{137}\text{Cs}$  の除去に対する pH の影響

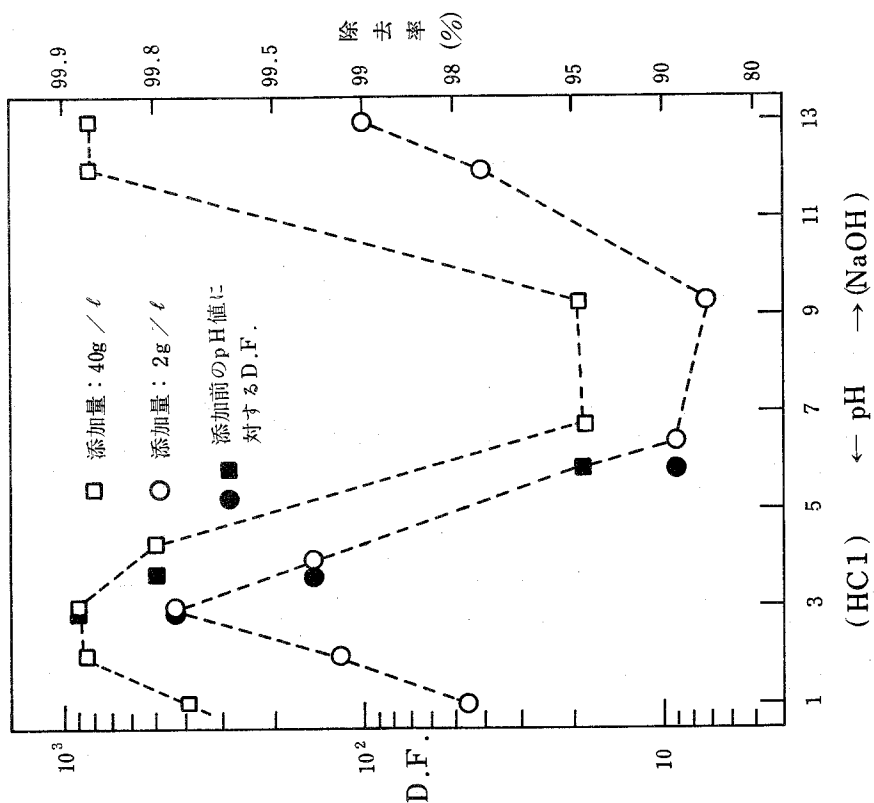


図3-22 粘土鉱物によるセメントミルク中  $^{90}\text{Sr}$  の除去

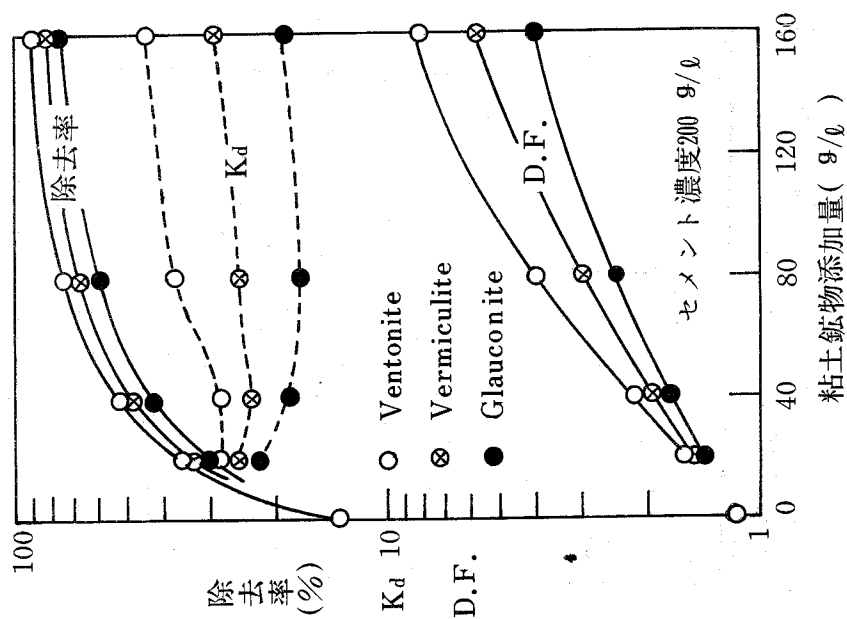


図3-23 Ventonite, Vermiculite による  $^{90}\text{Sr}$  の除去に対する共存  $\text{Na}^+$  の影響 (1)

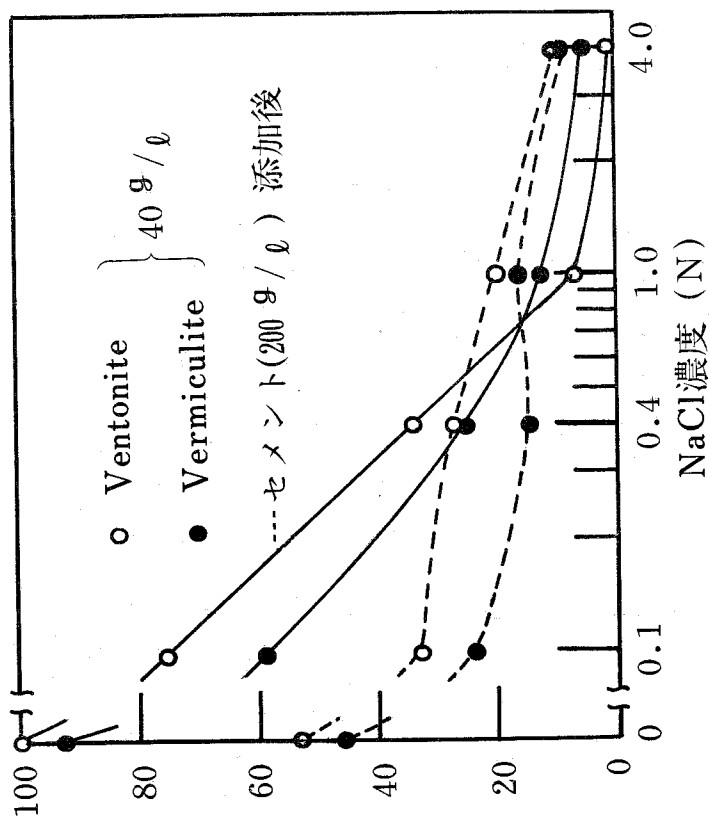


図3-24 Ventonite, Vermiculite による  $^{90}\text{Sr}$  の除去に  
対する共存  $\text{Na}^+$  の影響 (2)

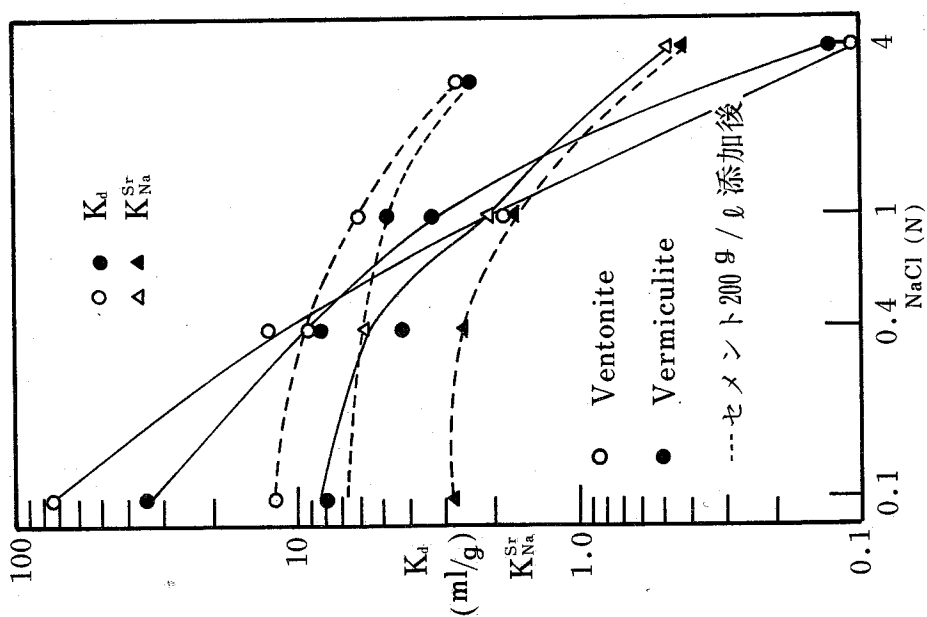


図3-25 粘土鉱物による  $^{106}\text{Ru}$  の除去

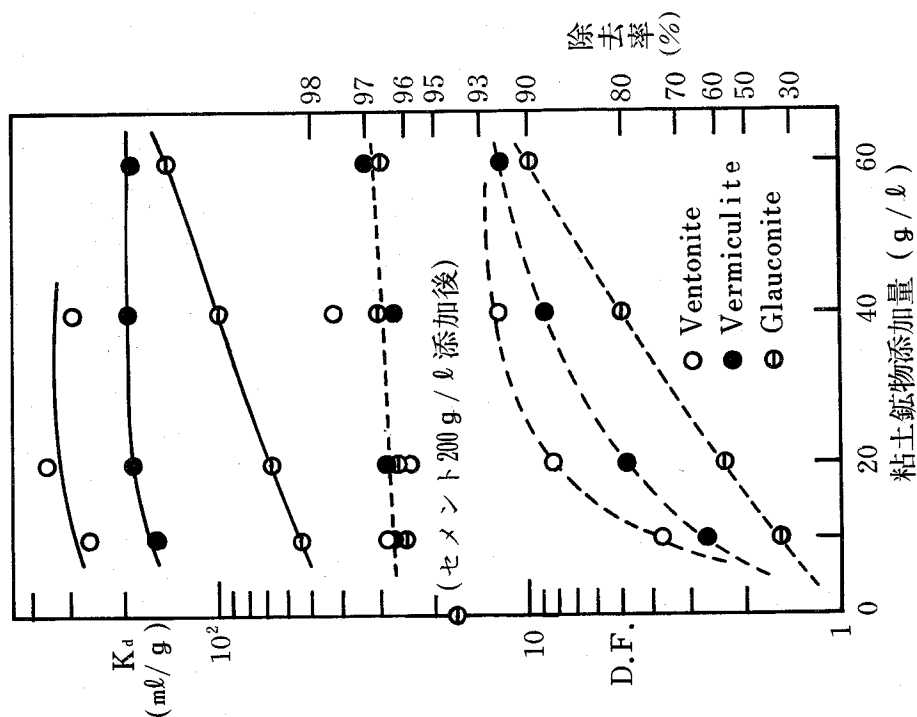


図 3-26  
溶出の律速過程

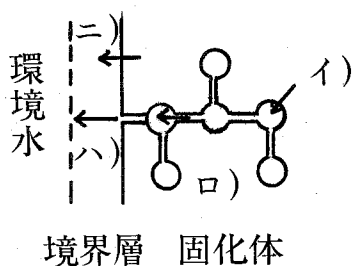


図 3-28 半無限固化体からの拡散溶出

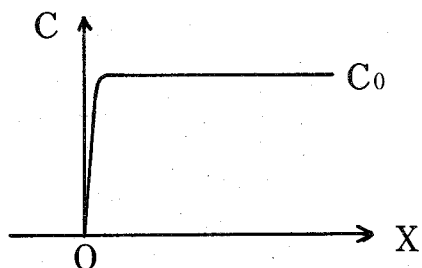


図 3-27 ガラスの組成変化が  $C_s$  の溶出速度係数に及ぼす影響

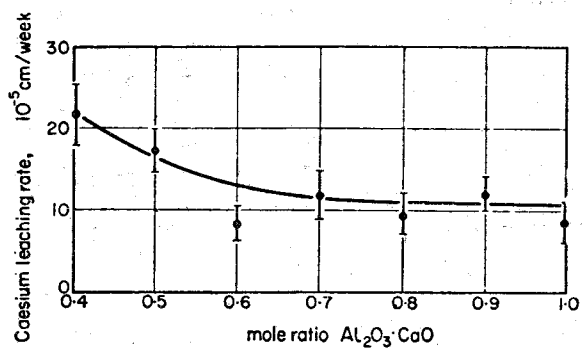


図 3-29 円柱状固化体からの拡散溶出

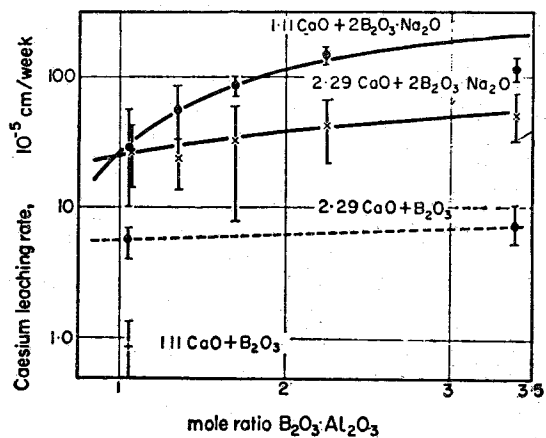
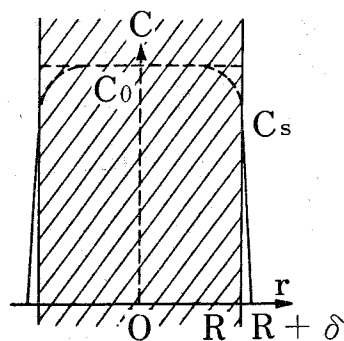


図3-30 型枠と試料固化体

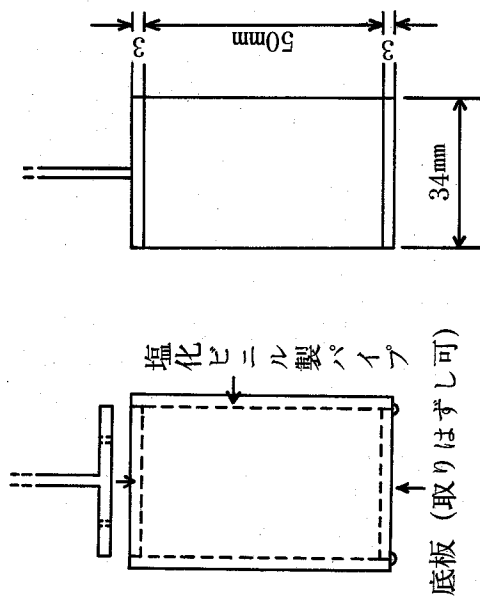


図3-31 溶出実験装置  
(液が流動する場合)

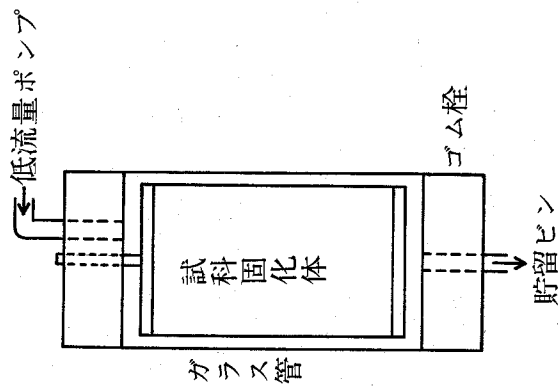


図3-32 溶出実験装置  
(液を振とうする場合)

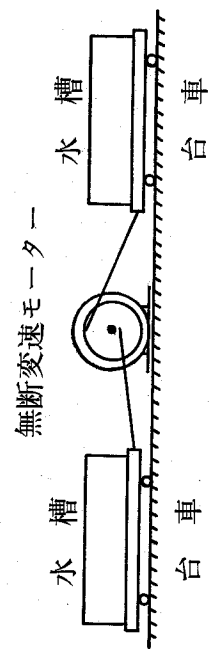


図3-33 固化体表面流速の変化による  $^{137}\text{Cs}$  の溶出比の変化 図3-34 固化体表面流速の変化による  $^{60}\text{Co}$  の溶出比の変化

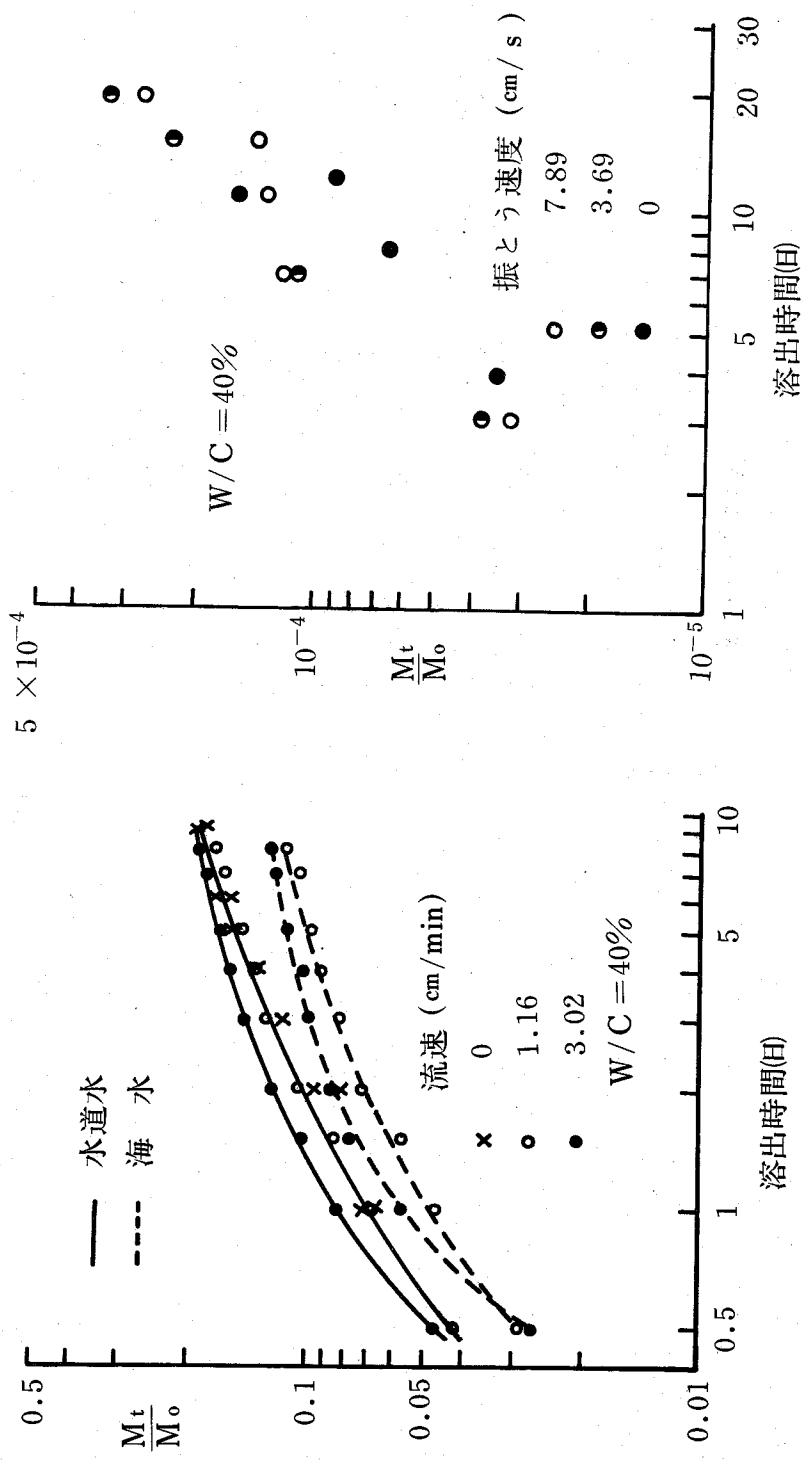




図 3-35  $^{137}\text{Cs}$  の溶出比 (水道水中浸漬、液交換)

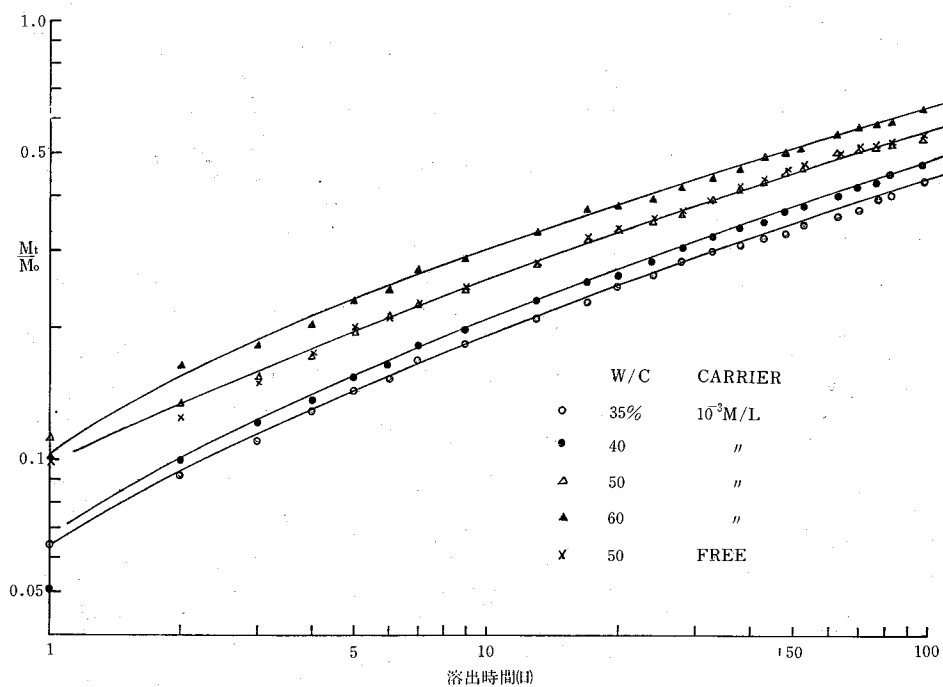


図 3-36  $^{137}\text{Cs}$  の溶出比 (海水中浸漬、液交換)

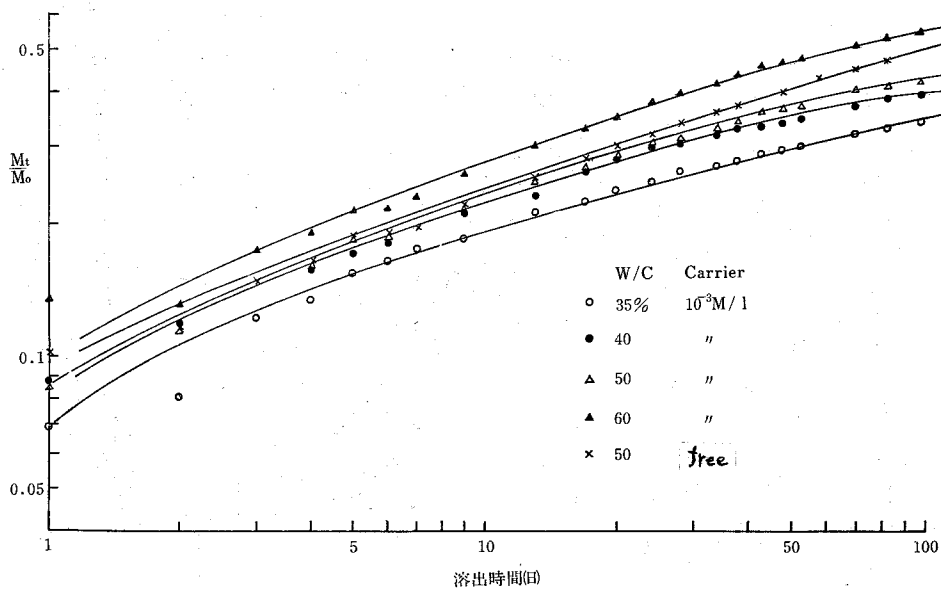


図 3-37  $^{137}\text{Cs}$  の溶出比 (海水中浸漬、非交換)

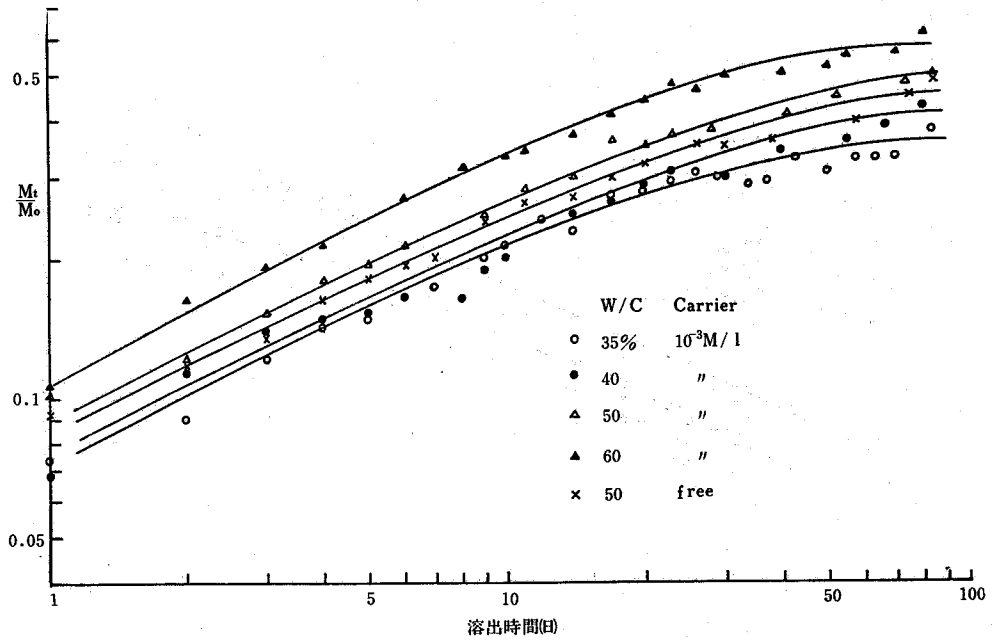


図 3-38  $^{90}\text{Sr}$  の溶出比 (水道水中浸漬、液交換)

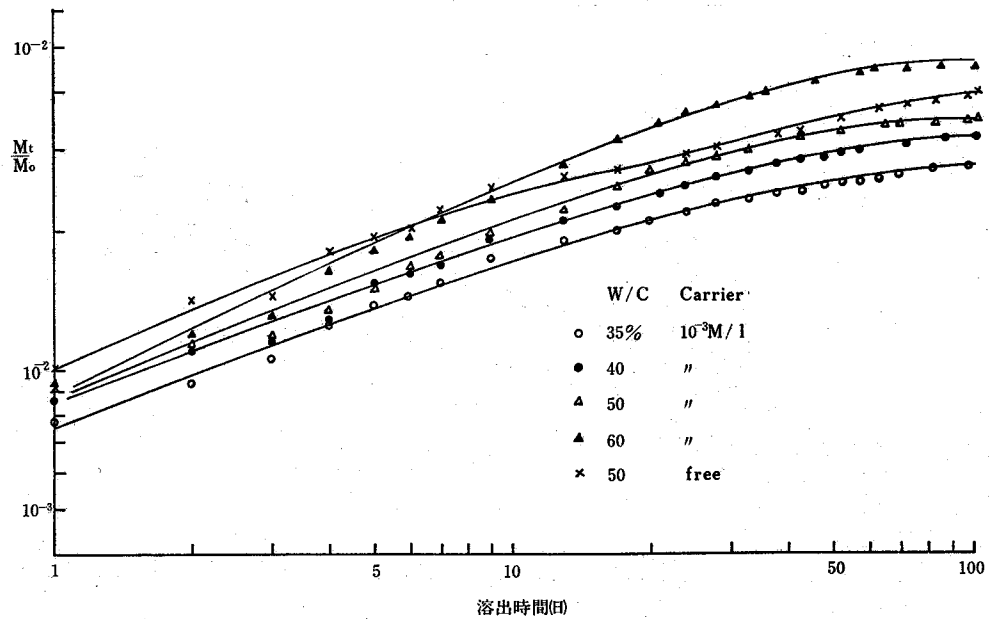


図 3-39  $^{90}\text{Sr}$  の溶出比 (海水中浸漬、液交換)

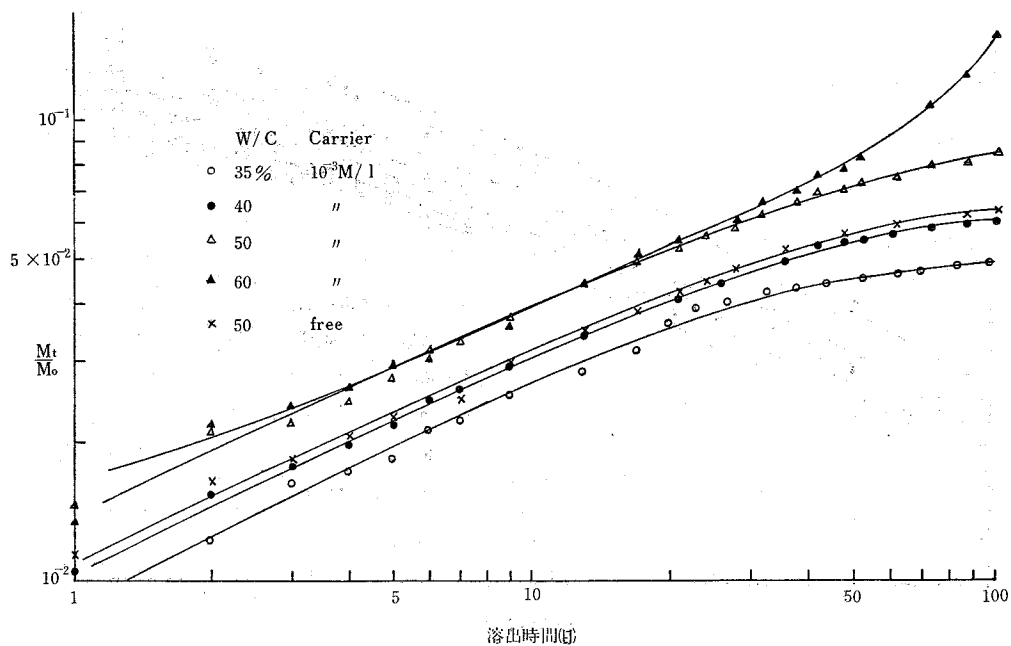


図 3-40  $^{90}\text{Sr}$  の溶出比 (海水中浸漬、非交換)

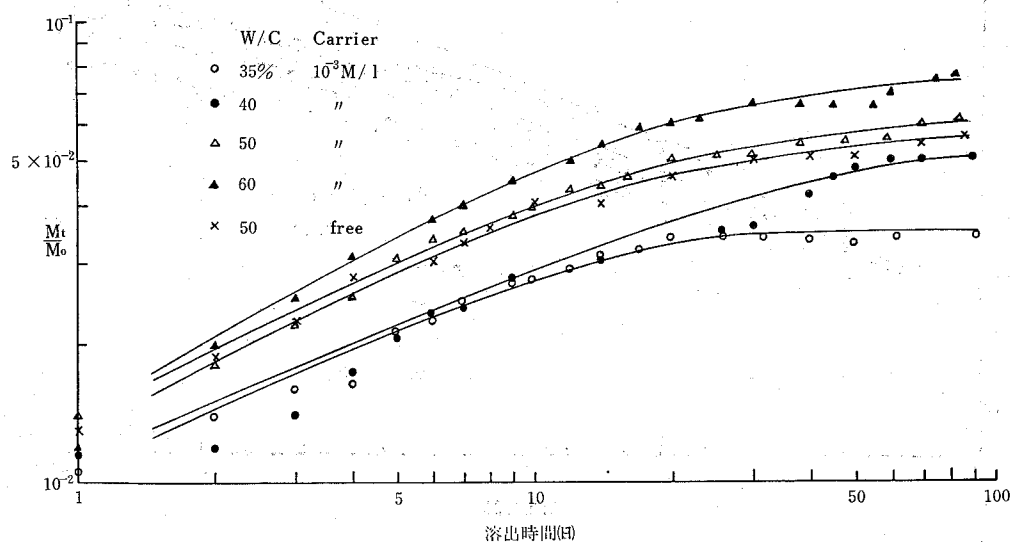


図3-41  $^{60}\text{Co}$ の溶出比（水道水中浸漬、液交換）

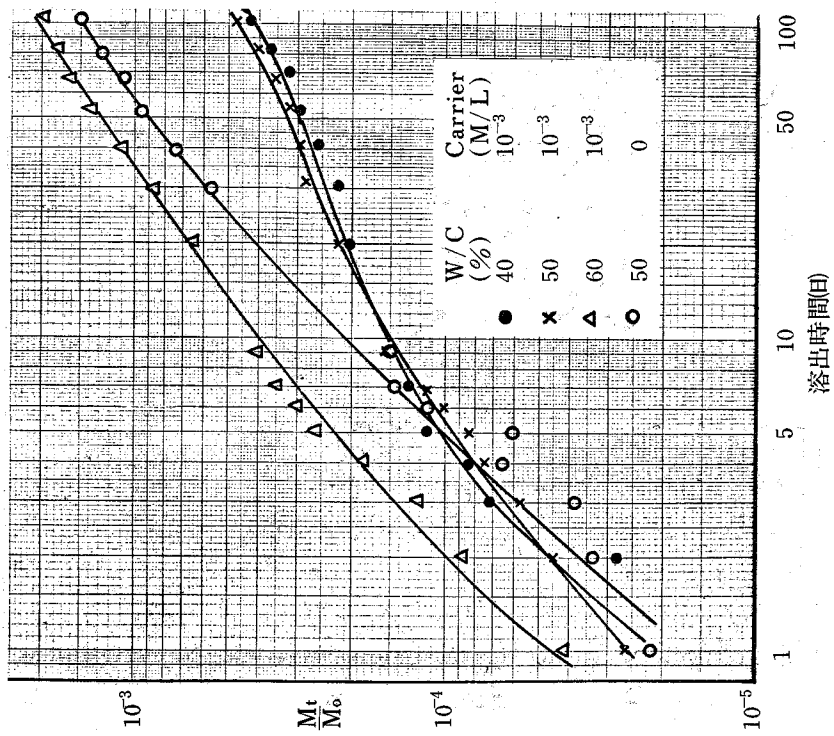


図3-42  $^{60}\text{Co}$ の溶出比（海水中浸漬、液交換）

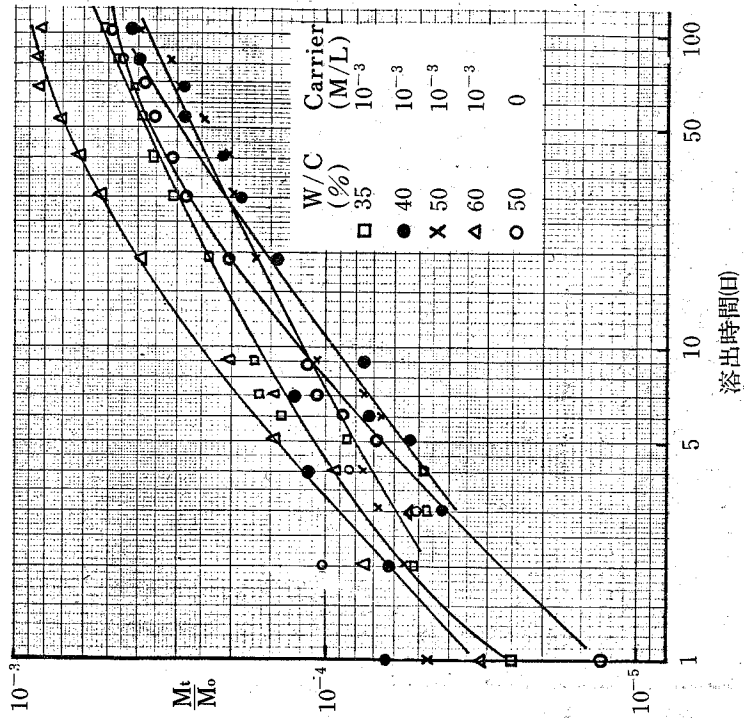


図3-43  $^{60}\text{Co}$ の溶出比（海水中浸漬、非交換）

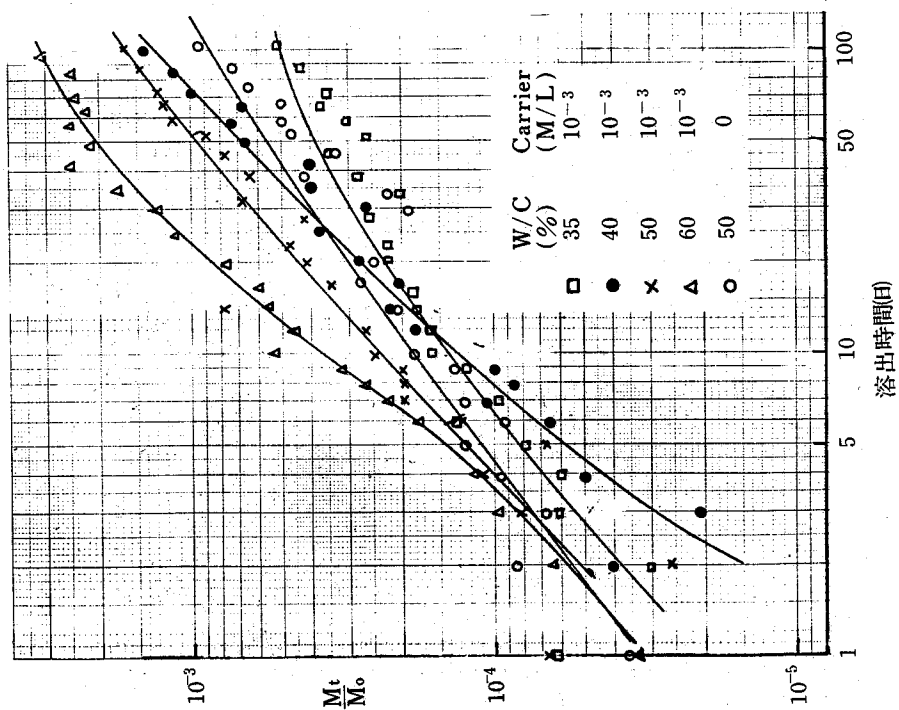


図3-44 溶出比と拡散係数との関係

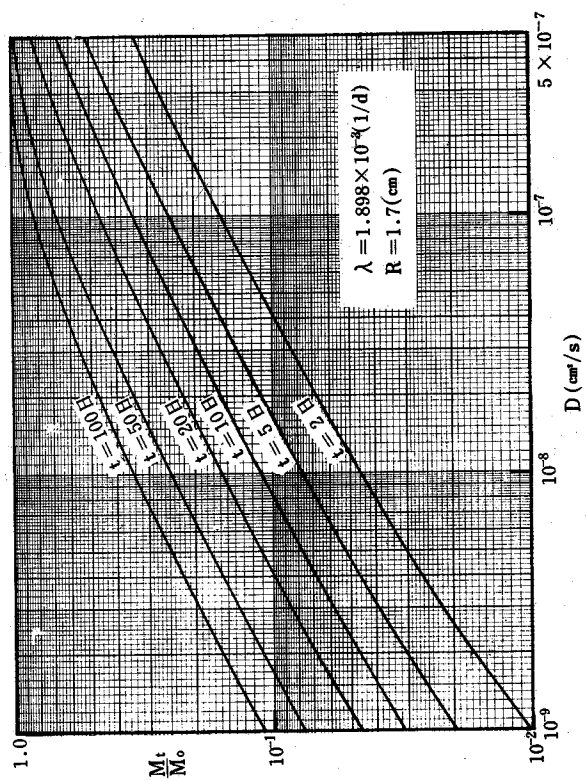


図 3 - 45  $^{137}\text{Cs}$  および  $^{90}\text{Sr}$  の溶出比曲線  
(実測曲線および理論曲線)

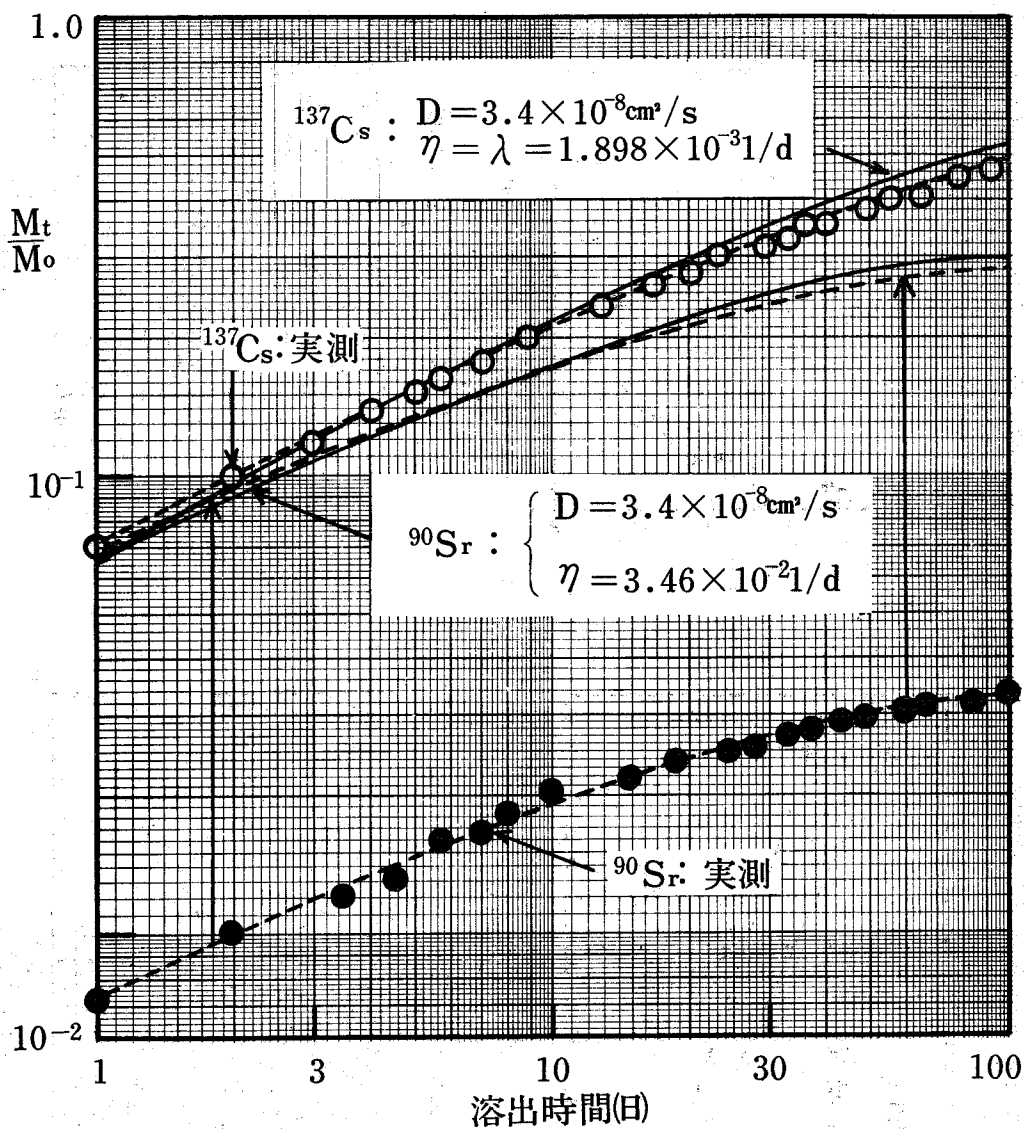


図3-46 空隙率と内部拡散係数との関係

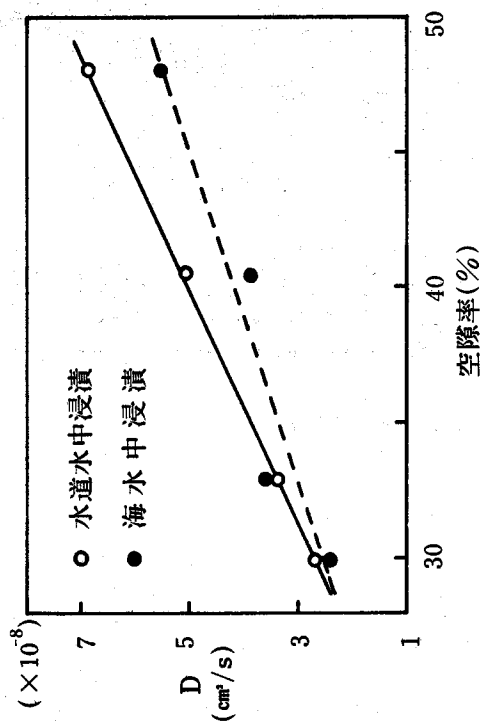


図3-48  $^{60}\text{Co}$  の溶出速度

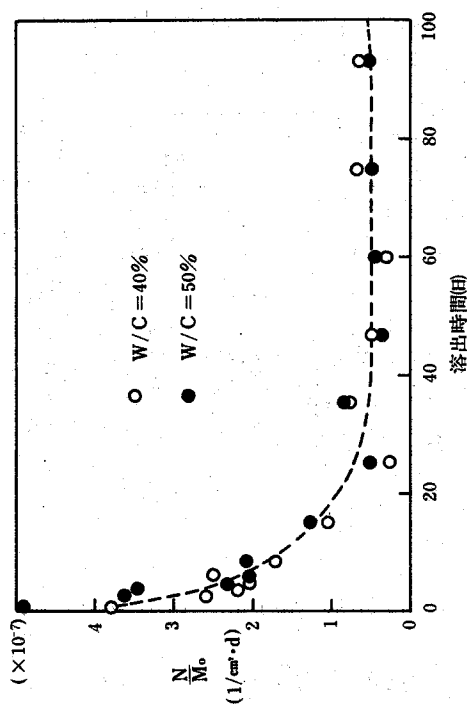


図3-47  $M_t/M_\infty - \eta$  曲線

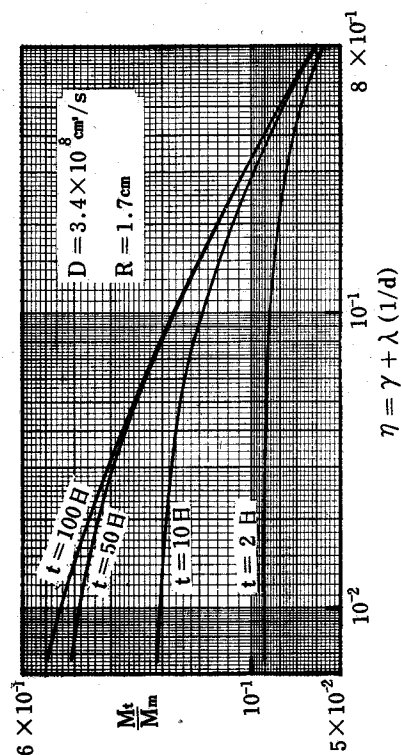


図3-49 溶出に対する温度、圧力の影響

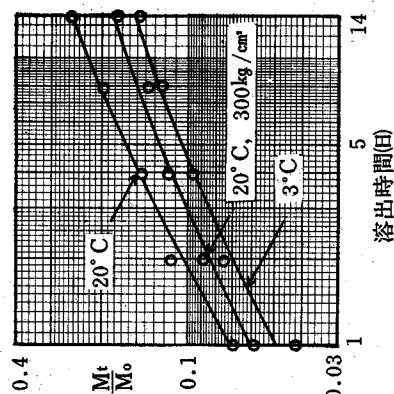


図3-50 塩が共存する場合の  $^{137}\text{Cs}$  の溶出比 (水道水中浸漬、液交換)

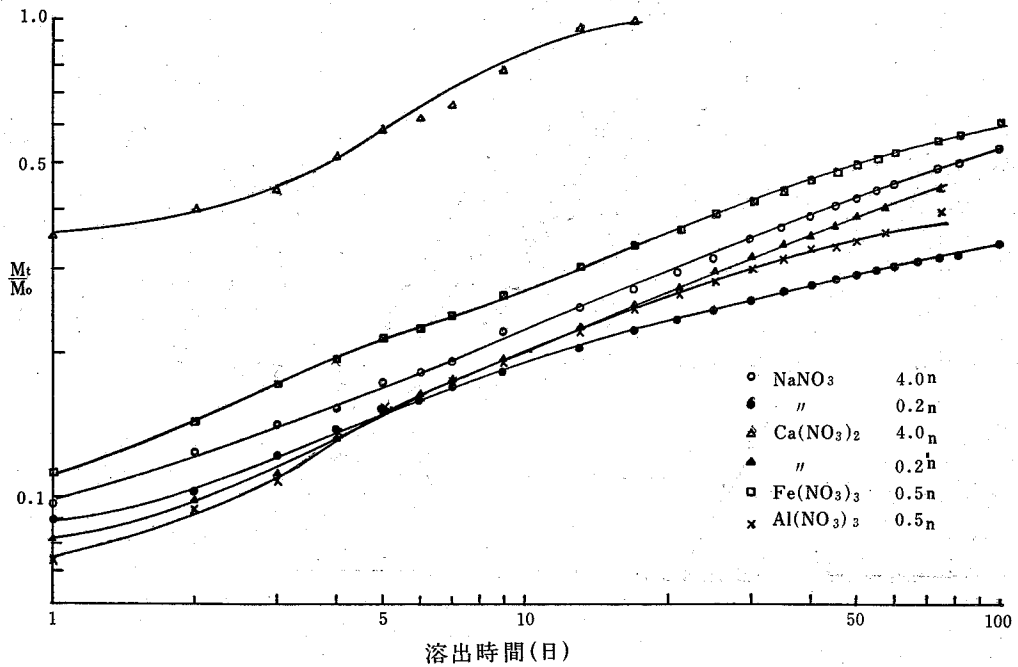


図3-51 塩が共存する場合の  $^{137}\text{Cs}$  の溶出比 (海水中浸漬、液交換)

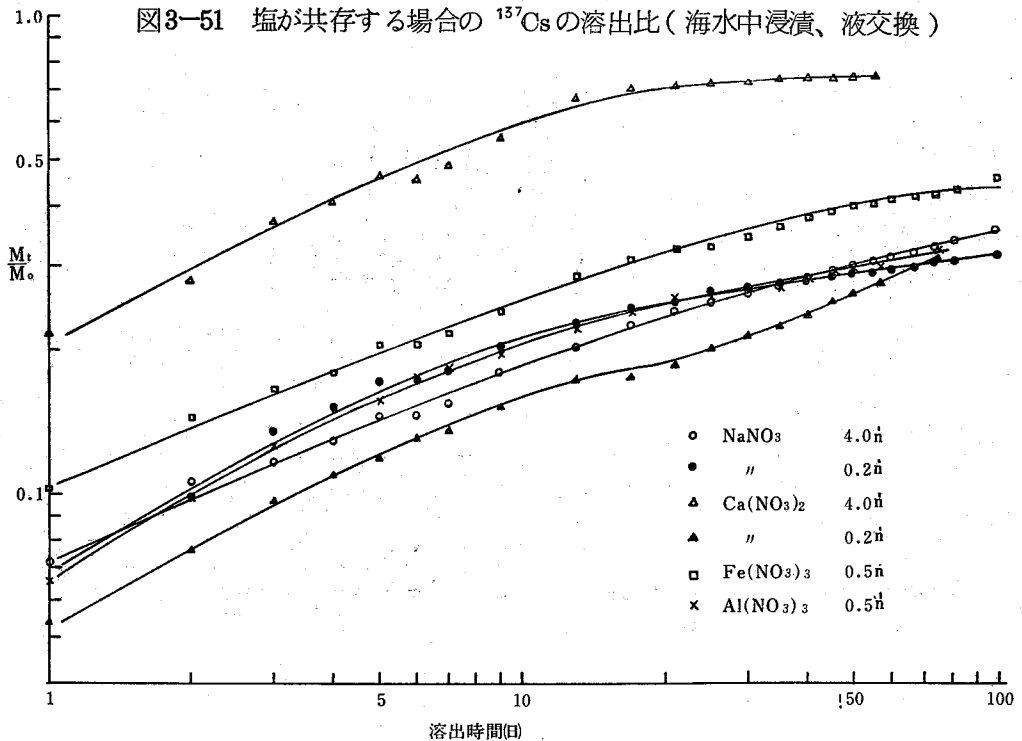




図3-52 塩が共存する場合の $^{90}\text{Sr}$ の溶出比（水道水中浸漬、液交換）

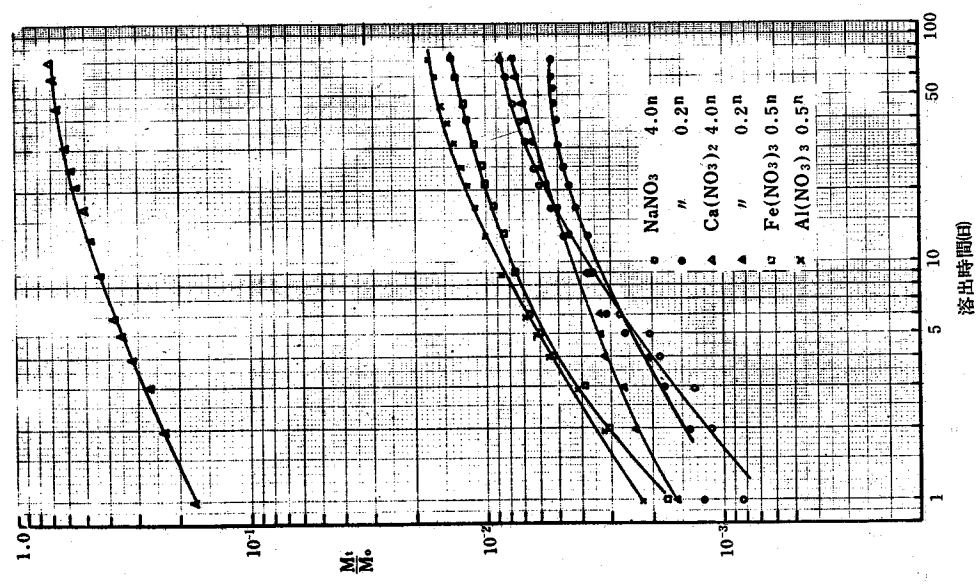


図3-53 塩が共存する場合の $^{90}\text{Sr}$ の溶出比（海水中浸漬、液交換）

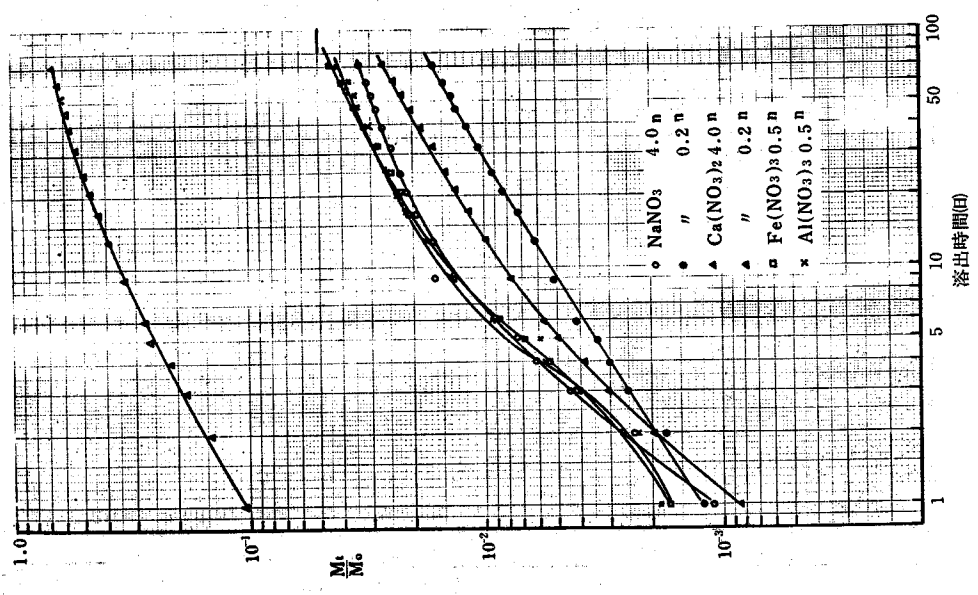


図3-54 炭酸カルシウム沈殿を含む固化体からの $^{90}\text{Sr}$ の溶出

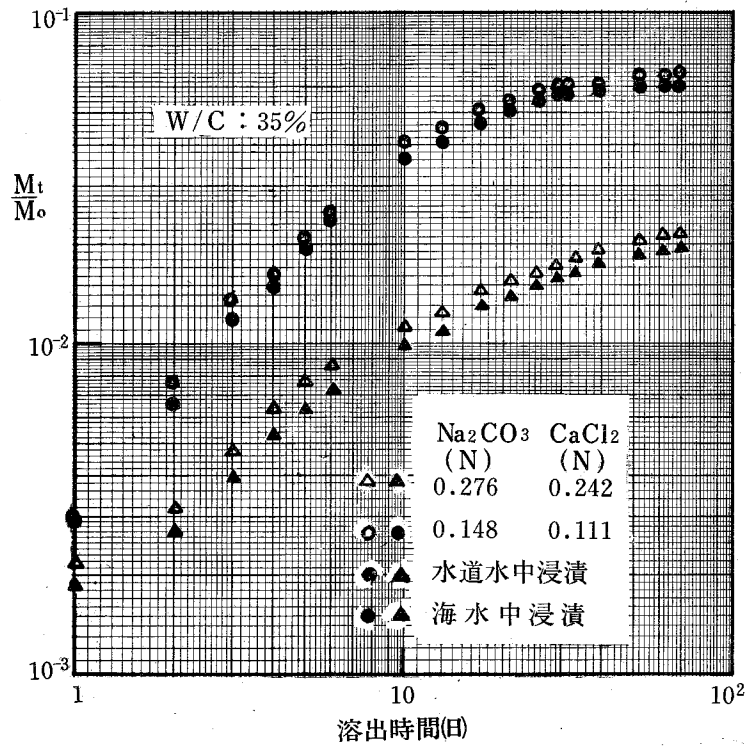


図3-55 フェロシアン化ニッケル沈殿を含む固化体からの $^{137}\text{Cs}$ の溶出比

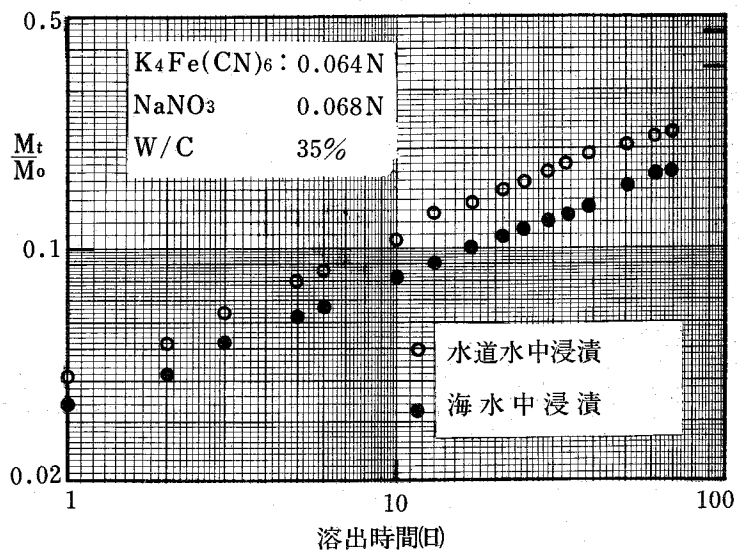


図3-56 Vermiculiteを含む固化体からの $^{137}\text{Cs}$ の溶出

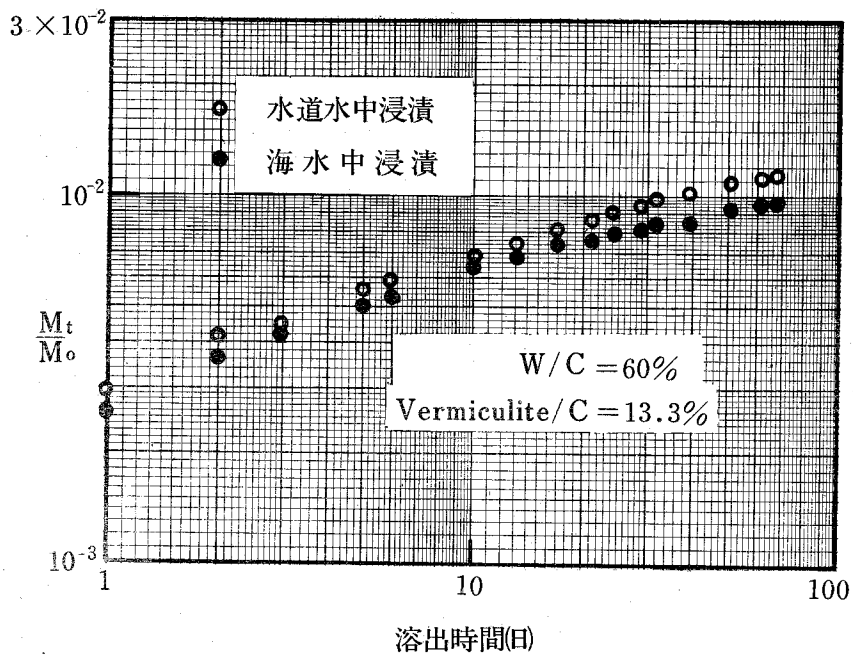


図3-57 溶出比理論曲線

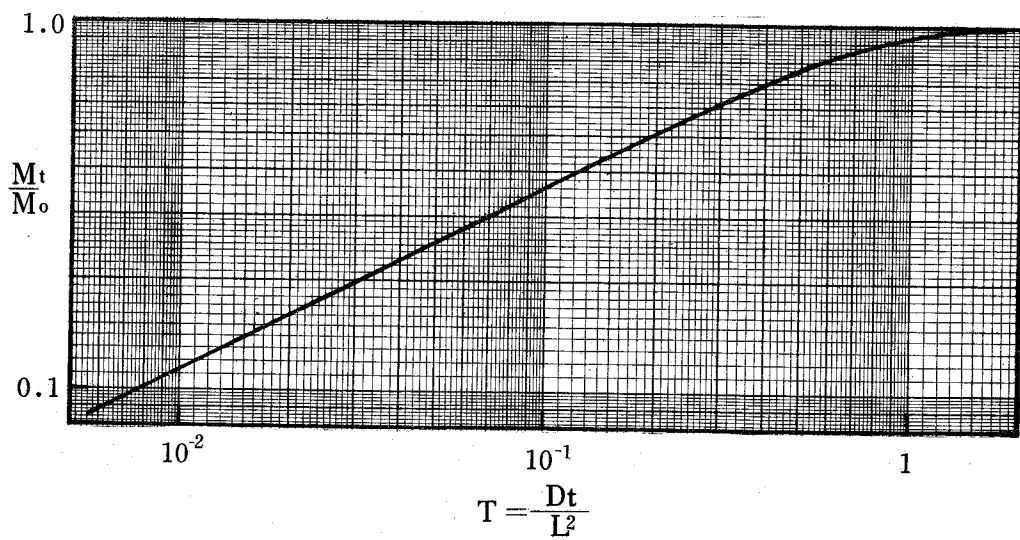


図3-58 含水硬化樹脂中放射性核種の溶出

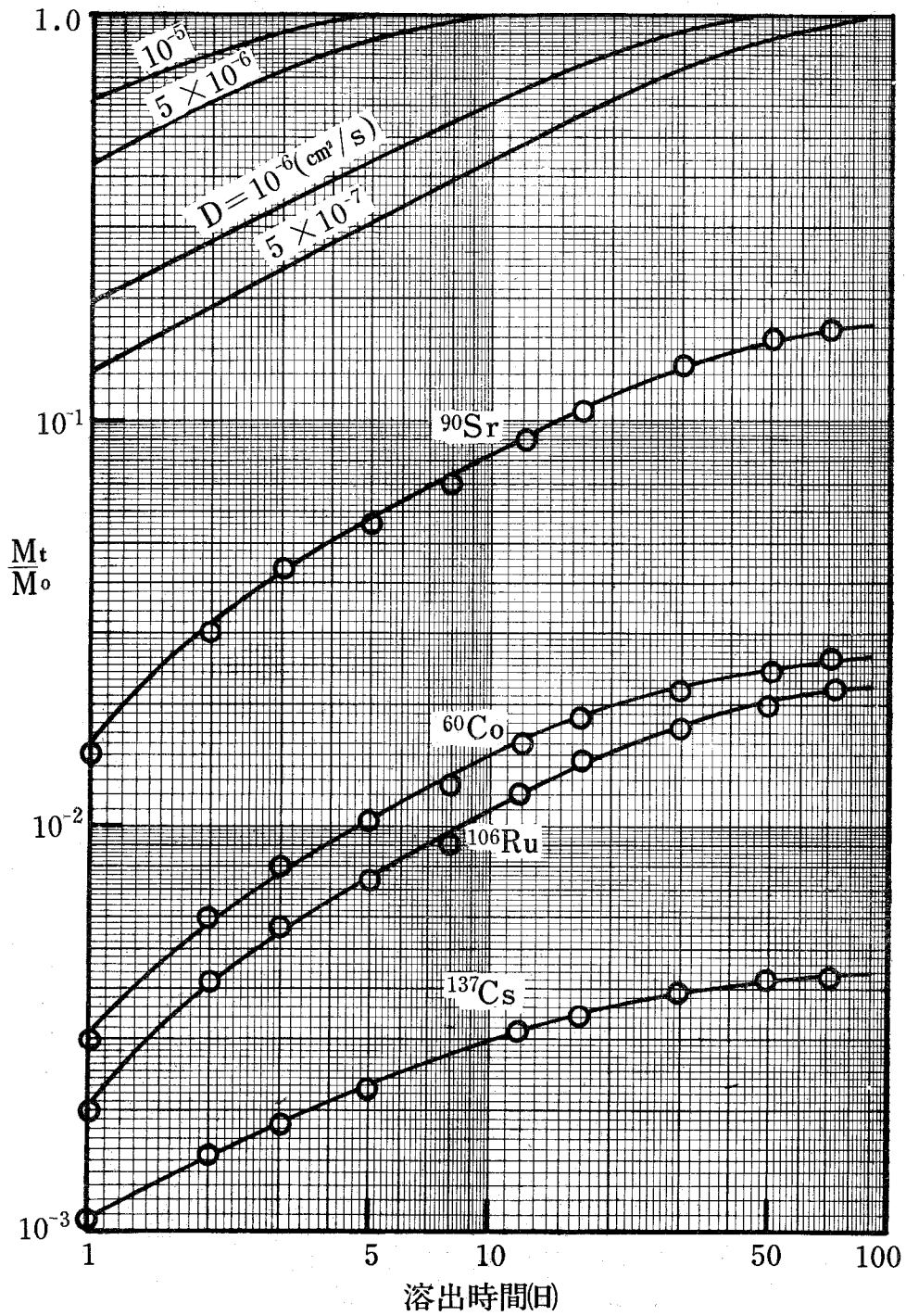


図 3-59 固化体表面浅層からの拡散溶出速度

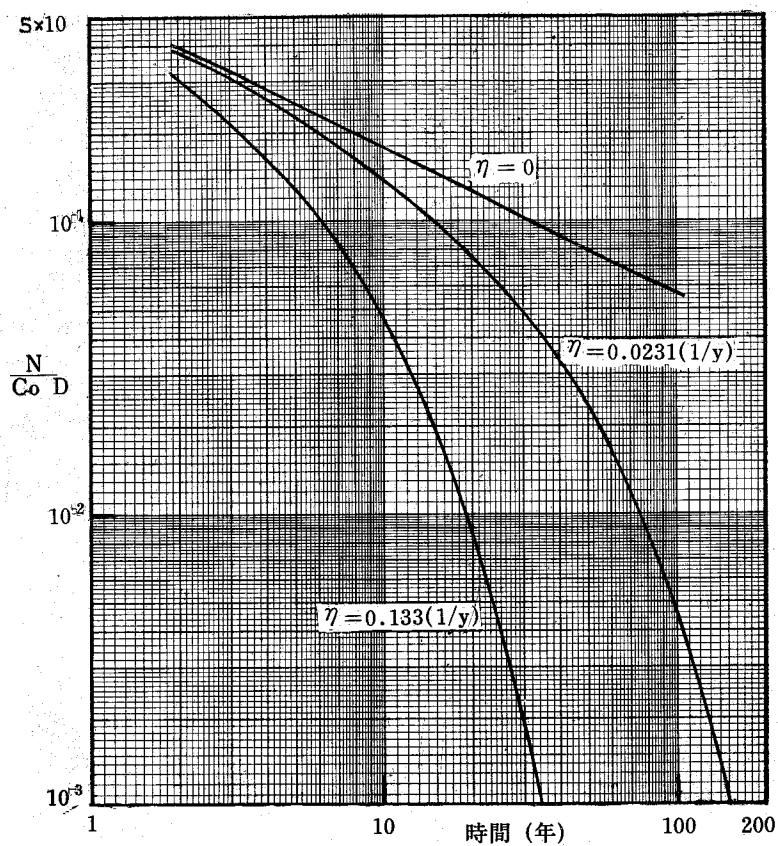


図 3-60 固化体表面浅層からの拡散溶出

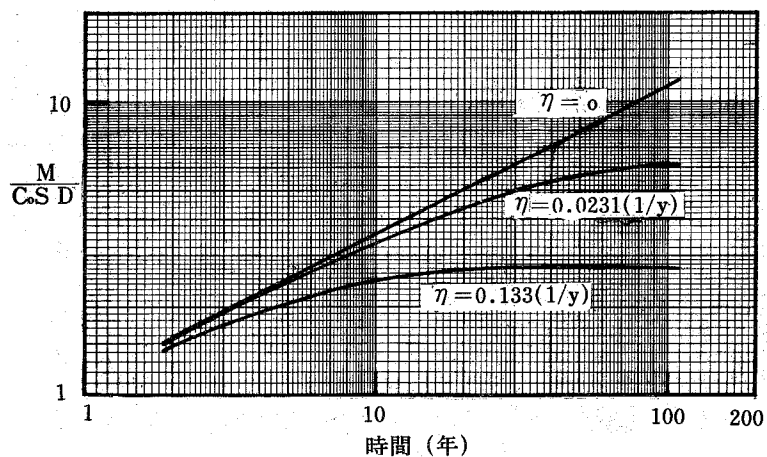


図3-61 円柱状固化体側面からの拡散溶出比

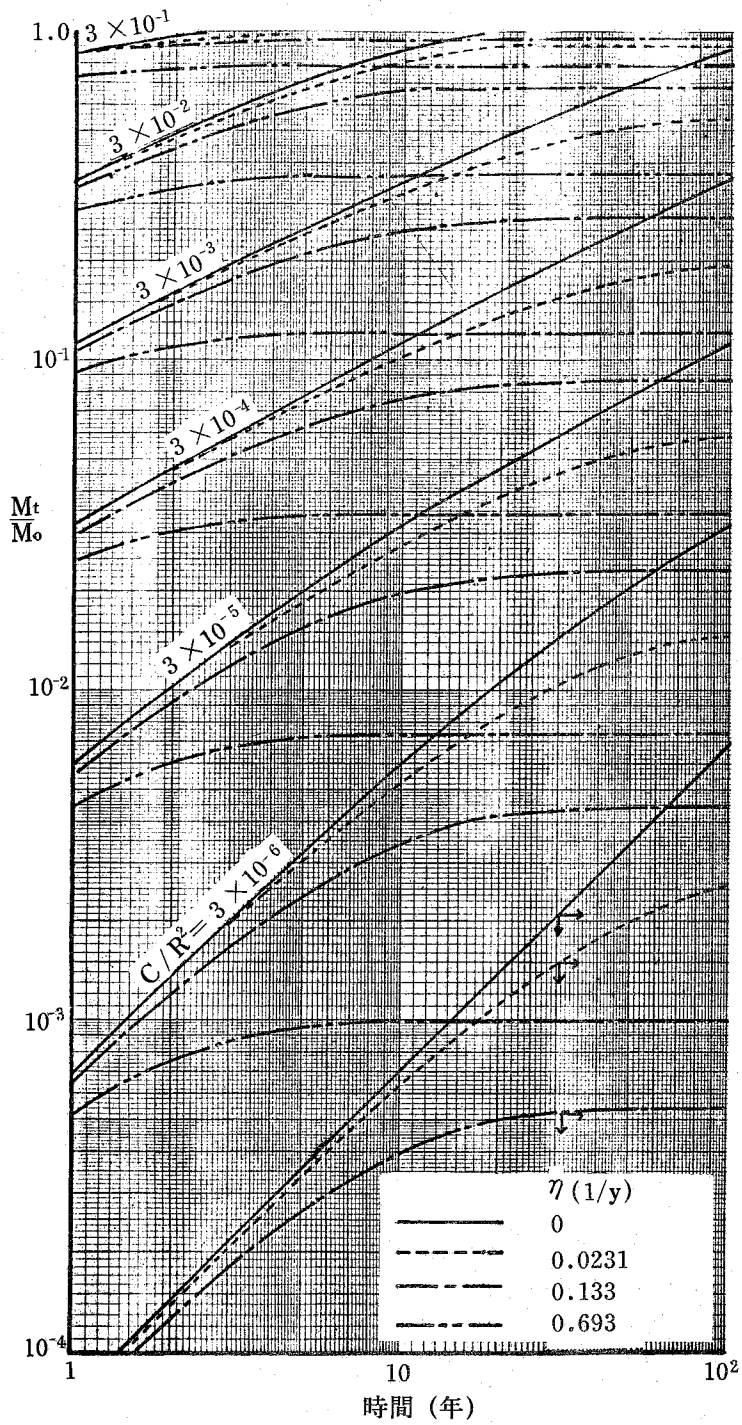


図 3-62 最終溶出比と  $\eta R^2/D$  との関係

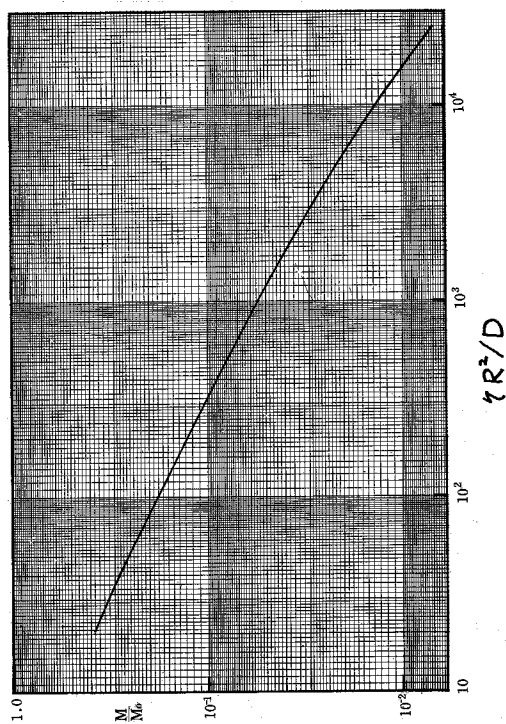


図 3-63 円柱状固化体からの拡散溶出比  
(境界層拡散が関連する場合)

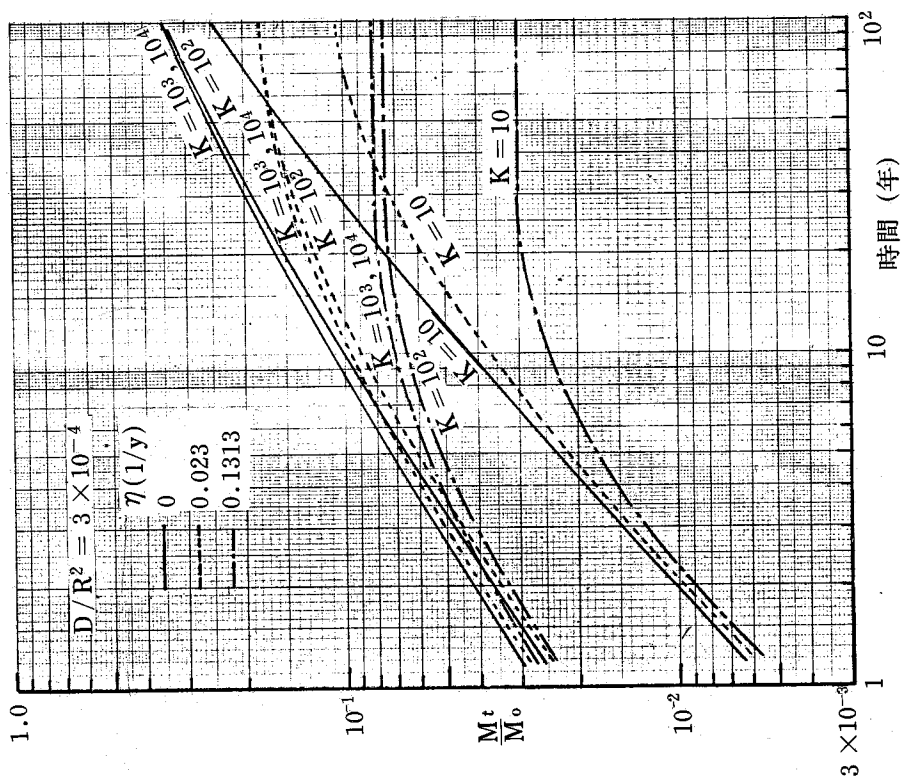


図 3-64 漏出に対する被覆の効果

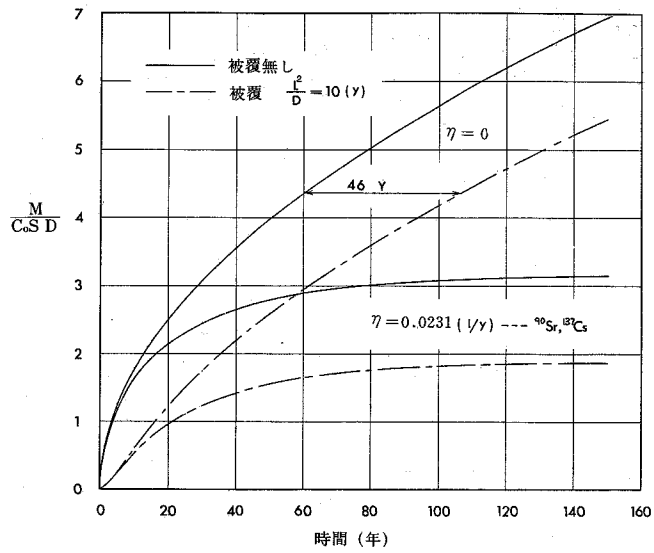


図 3-65 拡散模型 - 1

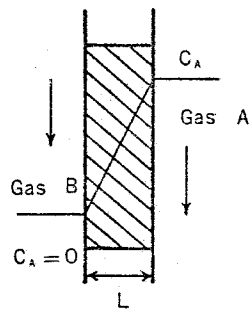


図 3-66 拡散模型 - 2

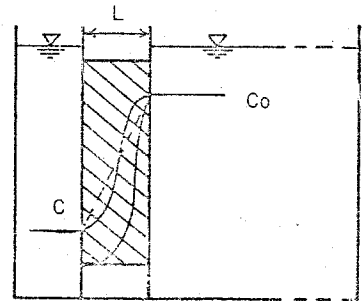


図 3-67 拡散模型 - 3

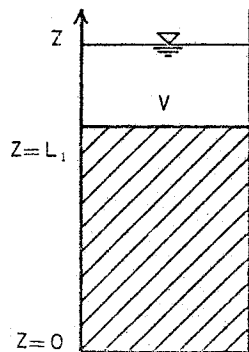


図 3-68 拡散模型 - 4

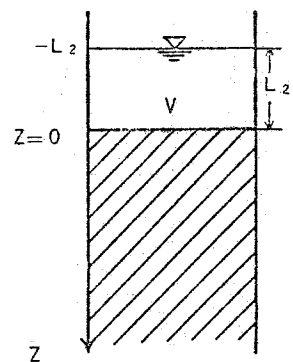




図 3-69 理論曲線

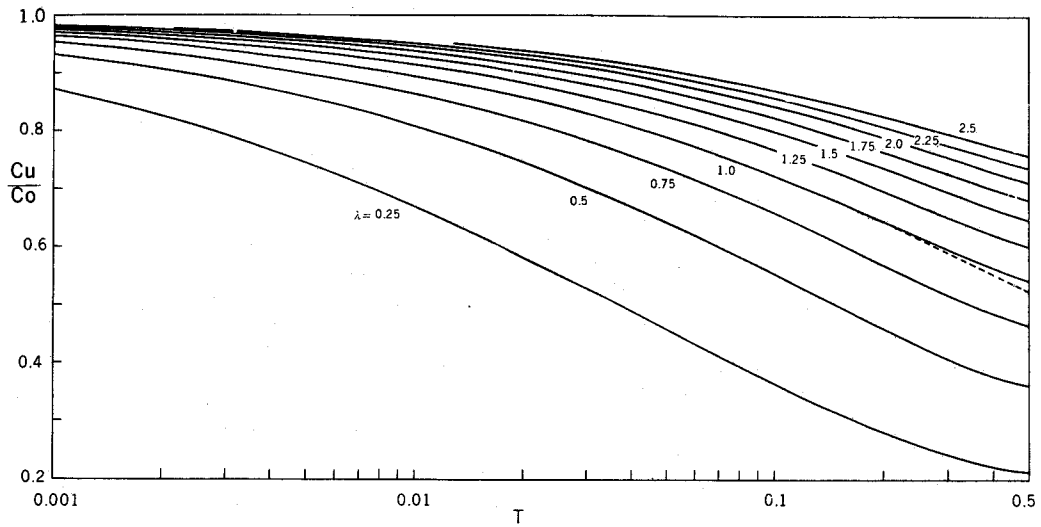


図 3-70 拡散装置（多孔性樹脂の場合、中央断面図）

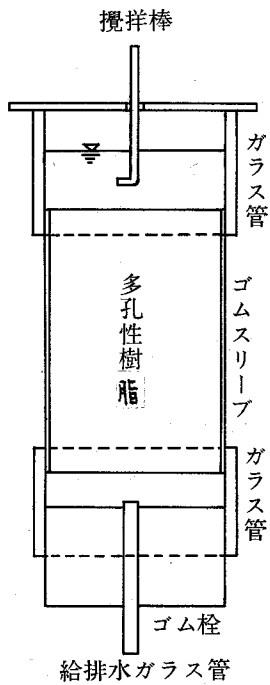


図 3-71 拡散装置（モルタル、セメントペーストの場合、中央断面図）

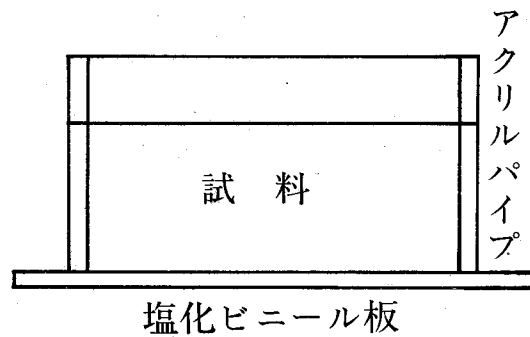


図3-72 セメントペースト間隙水の乾燥脱水曲線

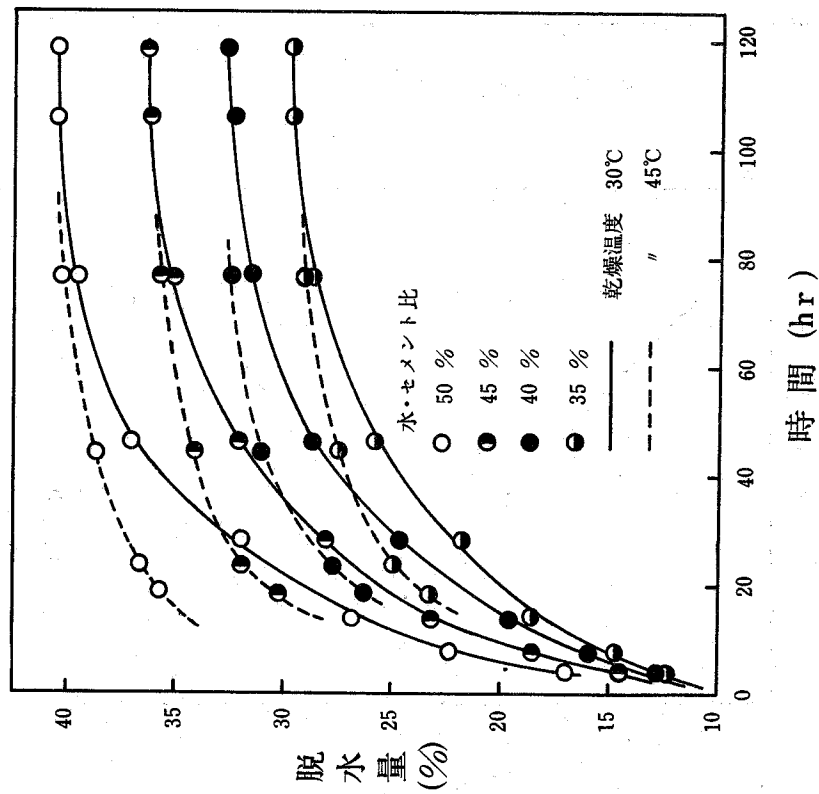


図3-73 モルタル間隙水の乾燥脱水曲線

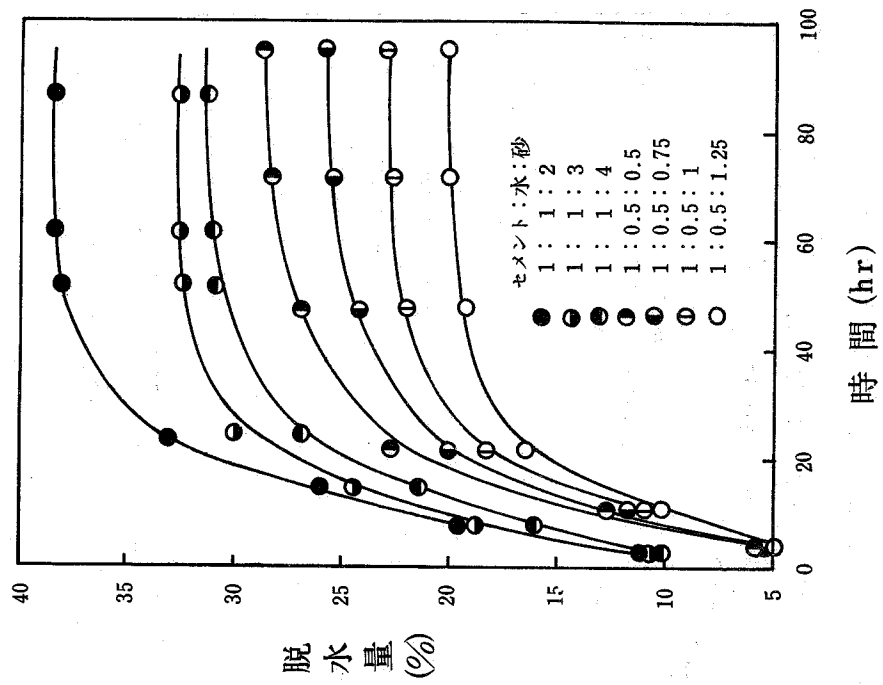


図 8-74 セメントペースト、モルタル  
の空隙率

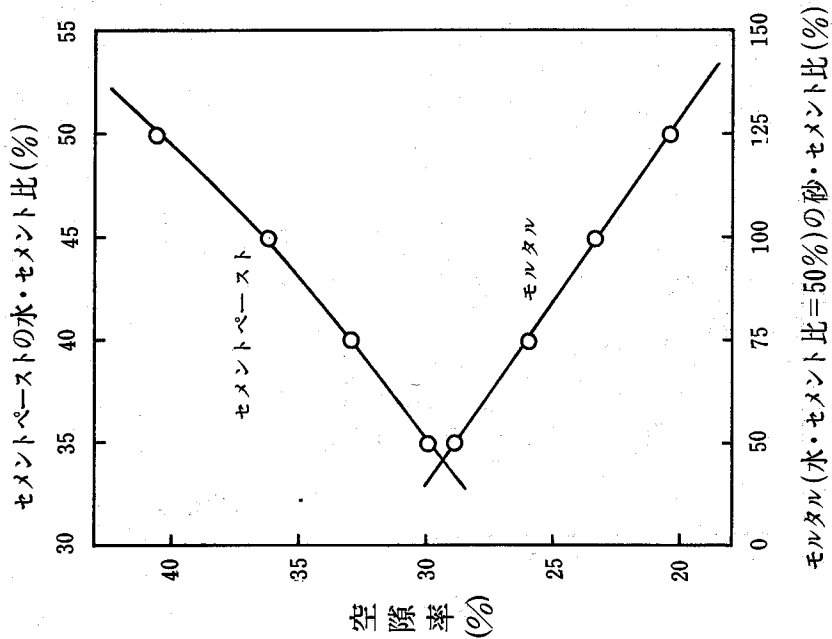


図 8-75 含水硬化樹脂の膨潤による体積変化

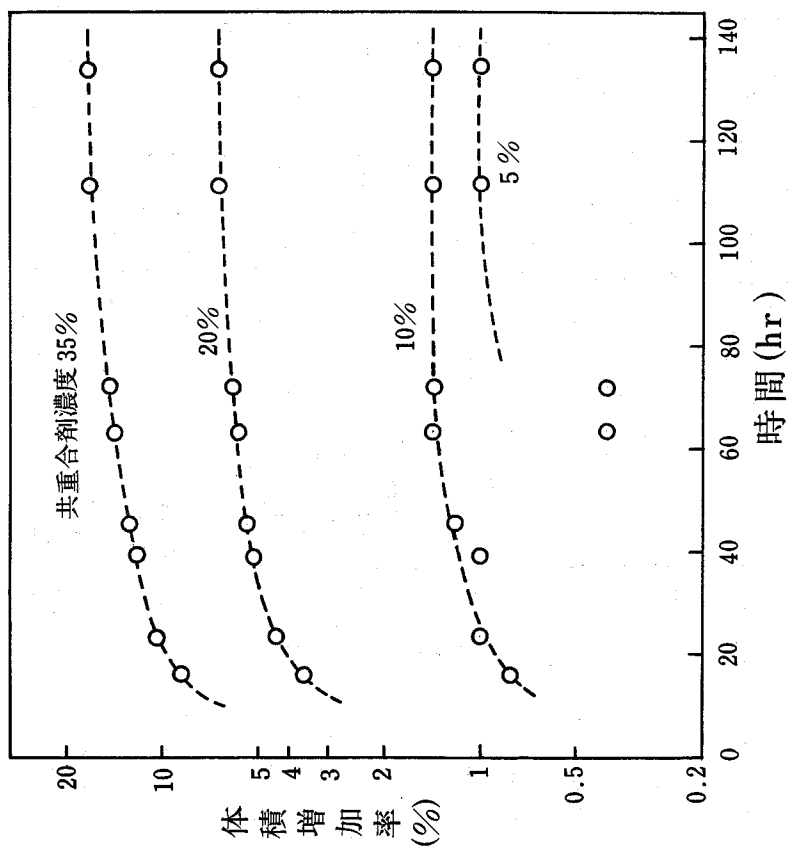


図 3-77 理論曲線

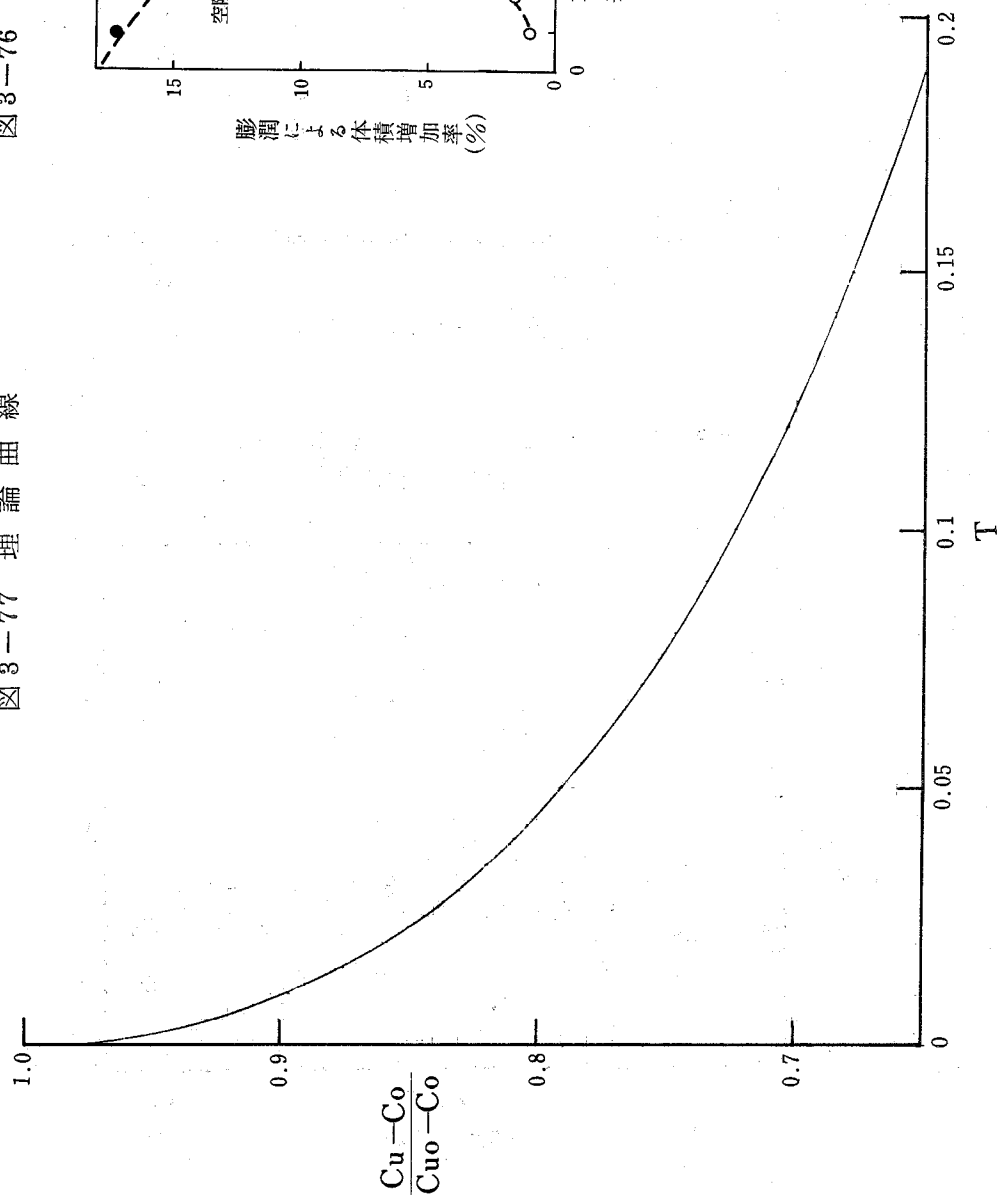


図 3-76 ゲルの膨張による体積増加率、空隙率と共重合剤濃度との関係

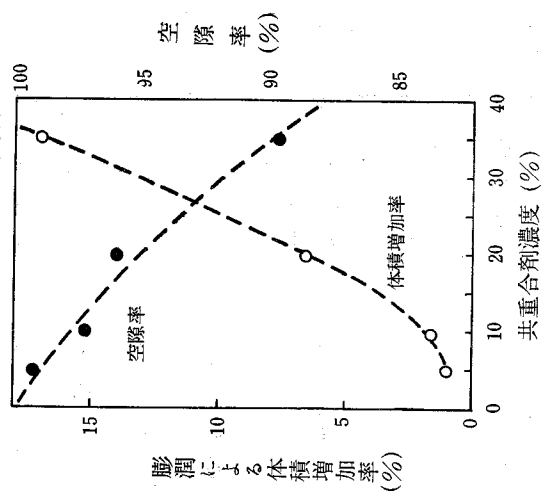


図 3-78 有効拡散係数と透水係数との関係

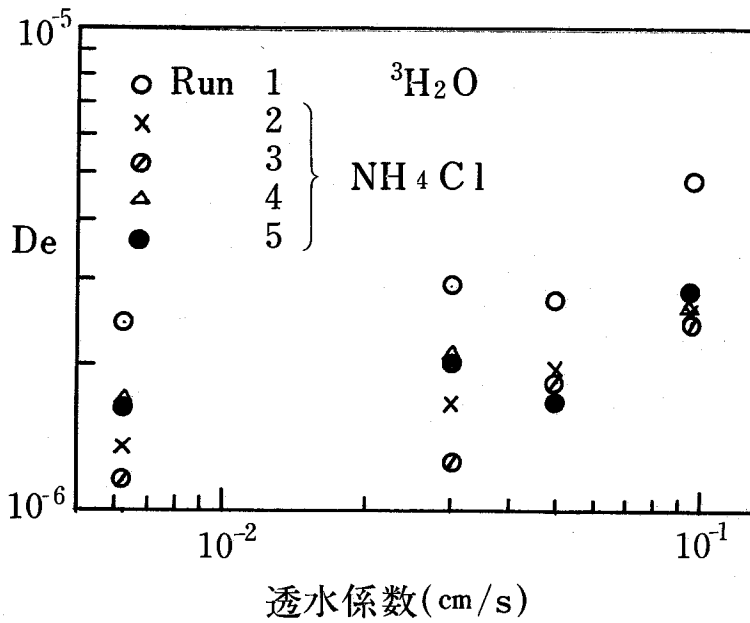
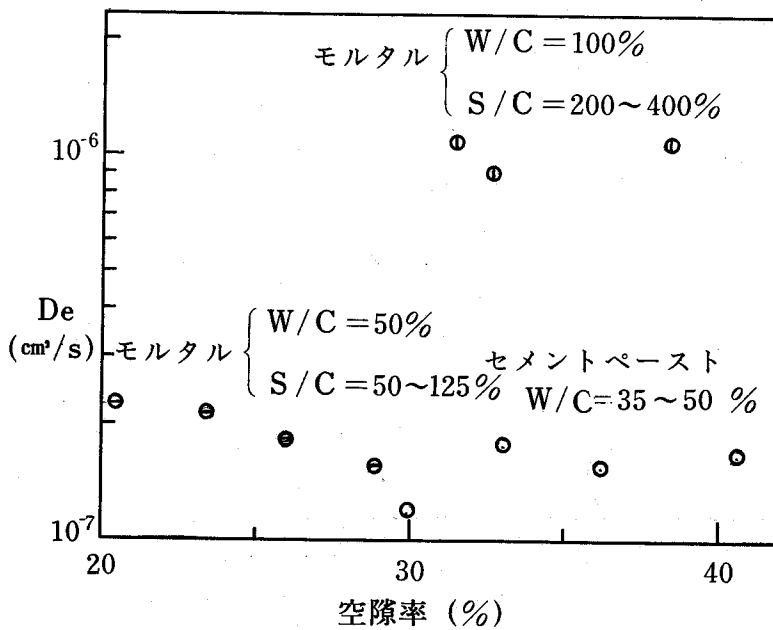


図 3-79 セメントペーストおよびモルタル中の有効拡散係数と空隙率との関係



## 第4章 海洋における放射性物質の物理化学的挙動と

### 深海からの輸送現象とに関する研究

#### 第1節 緒言

深海に投棄処分された放射性物質が人間の生活に還元されるいくつかの過程のうち、深海から水産生物の生育する海洋環境へ放射性物質が輸送される過程は、海洋投棄処分の安全性に最大の影響を及ぼすものである。すなわち深海がまったく隔絶された場所であれば、比較的容易に多量の放射性廃棄物を閉じこめうるが、隔絶された場所でないために閉じ込めのための努力、すなわち漏出防止のための対策が必要となる。そしてその内容や、処分の量は、漏出放射性物質が水産生物の生育環境へ輸送される程度によって支配される。

こうした輸送を定量的に把握するためには、漏出放射性物質の化学性状の変化、深海底質や浮遊懸濁物への吸着など、放射性物質の物理化学的な挙動と、流動、拡散希釈、減衰など海洋および放射性物質に固有な物理現象とを把握し、これらの影響度を総括的に知る必要がある。

こうした観点から、本章では海洋での放射性核種の物理化学的挙動、深海からの物理的輸送の問題をとりあげるが、これらは上述したように化学、物理化学、地球化学、海洋学などの分野にわたる多くの未知の問題を含み、総合されたものとして早急に解決することは困難であるので、既存の資料をまとめて問題解決を方向づけ、次いで新たな観点から一部の基礎的な問題を検討するという方針のもとに研究を進めた。ただし前者の問題については、放射性廃棄物の海洋放出処分においても基本的には同様な問題が生じるので、深海投棄処分に関する問題として限定せず、できるだけ広く見渡そうとした。

#### 第2節 海水中における放射性核種の物理化学的挙動

##### 2-1 はしがき

海水は多種多様の電解質、無機、有機の浮遊懸濁物や生物を含むが、海洋環境に移行した放射性核種は、その化学的特性に応じ、これら海水中諸物質との相互作用に基づいて、種々の物理化学的变化を生じる。すなわち、海洋中において化学的に不活性な放射性核種は溶存状態で海水と物理的挙動をともにするが、あるものはコロイド状となり、あるいは浮遊懸濁物に吸着され、その物理的

運動や化学的性質、および生物との相互作用においても、それぞれきわめて異なった様相を示す。たとえば、他粒子へ吸着したものを含めて粒子状で存在する放射性核種は、その大きさによつては海水と同じ物理的動きを示すが、粒子の比重と粒径とが大きくなるにつれて重力の影響を受け、基本的にはStokesの式で表わされるような沈降現象を示す。また数多くの水産生物に対し、有機物のものを主体として海水中の粒子状成分が主要な栄養源となることが知られているが、この事実はまた、粒子状で存在する放射性核種がより積極的に水産生物へ移行するという可能性をも示している。したがって、海洋環境に移行した放射性物質が、多くの物理、化学、生物学的過程を経て人間にいたる場合の影響を評価するうえで、海水中における放射性核種の存在形態や物理化学的挙動を明らかにすることは、一つの重要な問題であるといえよう。

こうした観点から、本節ではまず海水の化学的特性ならびに海水中物質の存在形態や物理化学的挙動、これらに関連する諸因子について一般的に考察した。ついで、特に物理的運動や生物への移行過程で溶存物質とは異なった特徴、意義をもち、かつまた種々の形態で存在する懸濁物が、 $^{60}\text{Co}$ 、 $^{95}\text{Zr}$ 、 $^{106}\text{Ru}$ 、 $^{144}\text{Ce}$ など、放射線影響学的に問題となる数種の放射性核種を吸着し濃縮する過程、ならびにそれらの濃縮性について定量的な検討を行なった。

## 2-2 海水中元素の形態と挙動とに関する基礎

### 2-2-1 海水の化学組成と元素の存在形態

#### 1) 海水の化学組成

海水は多種の塩が溶存する電解質溶液であるが、微量の非電解質や無機性、有機性の浮遊物質をも含んでいる。海水中に溶存する代表的なイオンは、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  などであり、これらの主要成分は溶解性物質の99%以上を占めている。溶解性物質の総濃度は、海域や深度によって幾分異なるが、主要成分の量的割合は、場所や深さによらずほぼ一定値が得られている。この主成分の化学組成が一定であるという法則は、大気の化学組成が一定であると同様に、海洋においても大規模な循環、対流、拡散などが生じていることを意味している<sup>1)</sup>。

これらの主要成分の他に、海水中にはきわめて多種の元素が微量に存在する。表4-1にKrumholz、Goldberg、Borough<sup>2)</sup>によって与えられている海水の元素組成を示すが、自然界に存在すると推定される元素のうち、74種の元素の濃度が示されている。このうち、主要成分元素を含めて濃度が1 mg/l以上のものは14種(O、H、Cl、Na、Mg、S、Ca、K、Br、C、Sr、B、Si、F)で、他の大多数の元素は微量成分として存在し、しかも海洋中における物理化

表4-1 海水中の元素量<sup>2)</sup>

元素	濃度(mg/l)	滞留時間(年)	元素	濃度(mg/l)	滞留時間(年)
H	108,000		Ag	0.00004	$2.1 \times 10^6$
He	0.0000005		Cd	0.00011	$5.0 \times 10^5$
Li	0.17	$2.0 \times 10^7$	In	<0.02	
Be	0.0000006	150	Sn	0.00008	$1.0 \times 10^5$
B	4.6		Sb	0.00005	$3.5 \times 10^5$
C	28		Te		
N	0.5		I	0.06	
O	857,000		Xe	0.0001	
F	1.3		Cs	0.00005	$4.0 \times 10^4$
Ne	0.0001		Ba	0.03	$8.4 \times 10^4$
Na	10,500	$2.6 \times 10^8$	La	$1.2 \times 10^{-5}$	440
Mg	1,350	$4.5 \times 10^7$	Ce	$5.2 \times 10^{-6}$	80
Al	0.01	100	Pr	$2.6 \times 10^{-6}$	320
Si	3.0	$8.0 \times 10^5$	Nd	$9.2 \times 10^{-6}$	270
P	0.07		Pm		
S	885		Sm	$1.7 \times 10^{-6}$	180
Cl	19,000		Eu	$4.6 \times 10^{-7}$	300
A	0.6		Gd	$2.4 \times 10^{-6}$	260
K	380	$1.1 \times 10^7$	Tb		
Ca	400	$8.0 \times 10^6$	Dy	$2.9 \times 10^{-6}$	460
Sc	0.00004	$5.6 \times 10^6$	Ho	$8.8 \times 10^{-7}$	550
Ti	0.001	160	Er	$2.4 \times 10^{-6}$	690
V	0.002	$1.0 \times 10^4$	Tm	$5.2 \times 10^{-7}$	1,800
Cr	0.00005	350	Yb	$2.0 \times 10^{-6}$	530
Mn	0.002	1,400	Lu	$4.8 \times 10^{-7}$	450
Fe	0.01	140	Hf		
Co	0.0001	$1.8 \times 10^4$	Ta		
Ni	0.002	$1.8 \times 10^4$	W	0.0001	$10^5$
Cu	0.003	$5.0 \times 10^4$	Re		
Zn	0.01	$1.8 \times 10^5$	Os		
Ga	0.00003	$1.4 \times 10^5$	Ir		
Ge	0.00006	$7.0 \times 10^5$	Pt		
As	0.003		Au	0.000004	$5.6 \times 10^5$
Se	0.0004		Hg	0.00003	$4.2 \times 10^4$
Br	65		Tl	<0.00001	
Kr	0.0003		Pb	0.00003	$2.0 \times 10^5$
Rb	0.12	$2.7 \times 10^5$	Bi	0.00002	$4.5 \times 10^4$
Sr	80	$1.9 \times 10^7$	Po		
Y	0.0003	$7.5 \times 10^5$	At		
Zr			Rn	$0.6 \times 10^{-15}$	
Nb	0.00001	300	Fr		
Mo	0.01	$5.0 \times 10^5$	Ra	$1.0 \times 10^{-10}$	
Tc			Ac		
Ru			Th	0.00005	350
Rh			Pa	$2.0 \times 10^{-9}$	
Pt			U	0.003	$5.0 \times 10^5$



学的現象や生物の生産現象に関与する度合に応じて、元素間到大巾な濃度変化を示すとともに、海域や深度によってもその濃度は異なった値を示す。なお、微量成分元素のうち、U、Th、Raなどは、天然の放射性元素として存在する。

放射性廃棄物の海洋処分や核爆発実験に関連して、海洋における挙動が特に問題とされている放射性核種の安定同位元素のうちでも、Srを除けば、I、Fe、Zn、Cu、Mn、Ca、Co、Cr、Ce、Zr、Ruなど、ほとんどが微量成分元素に属し、特にZr、Ruなどは存在が推定されていても、その濃度は検出限度外である。海洋に移行する放射性核種は、その生成過程の相異にしたがって種々の形態で存在し、かならずしも海洋中に既存している安定同位体と化学的特性が同一ではないが、一般的にいて、安定同位元素が多量に存在する核種ほど、海洋中における物理化学的、生物学的輸送現象において、同位体希釈の効果を受ける度合が大きい。したがって逆にまた、Zr、Ru、Puなどのように極微量でしか存在しない元素の放射性同位体が海洋に移行する場合には、特異な物理化学的、生物学的現象を示す可能性がある。Puの海洋中における挙動は全く知られていないが、たとえば、放射性のZr、Ruなどは、生物を含めてある種の海水中の固体に対し特異な吸着性をもつことが知られている。

海洋には安定元素の他に自然の、また人工的な放射性元素が存在する。自然発生的な放射性元素としては、 $^{40}\text{K}$ 、 $^{48}\text{Ca}$ 、 $^{87}\text{Rb}$ などのほか、ウラニウム、アクチニウム、トリウムの各崩壊系列中に生じる放射性元素、また大気中元素と宇宙線との相互作用で生じる $^3\text{H}$ 、 $^{14}\text{C}$ や $^{32}\text{P}$ などがある。これらの濃度については、Povov<sup>3)</sup>による詳細な実測値、推定値、また、Revelleら<sup>4)</sup>による表があるが、表4-2に代表的な元素の濃度をまとめて示す。人工的な放射性核種は、核爆発実験や放射性廃棄物の海洋処分の結果、海洋に存在するものであり、特にこれらの挙動が問題となるわけであるが、海洋に存在する量、濃度は、場所、時期によって異なった値が得られている。

表4-2 海水中の自然放射能<sup>3) 4)</sup>

核 種	濃 度(mg/l)	比 放 射 能 (d/sec·ml)	海洋中全量(Mt)	海洋中全放射能 (MCi)
$^{40}\text{K}$	$4.5 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^{-2}$	63000	460000
$^{87}\text{Rb}$	$8.4 \times 10^{-2}$	$2.2 \times 10^{-4}$	118000	8400
$^{48}\text{Ca}$	$9 \times 10^{-1}$			
$^{238}\text{U}$	$2.0 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-4} *$	2800	3800
$^{235}\text{U}$	$1.5 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{-6} *$	21	110
$^{232}\text{Th}$	$10^{-5}$	$2 \times 10^{-7} *$	14	8
$^{226}\text{Ra}$	$3 \times 10^{-10}$	$3 \times 10^{-5} *$	$4.2 \times 10^{-4}$	1100
$^{14}\text{C}$	$4 \times 10^{-11}$	$7 \times 10^{-6}$	$5.6 \times 10^{-5}$	270
$^3\text{H} **$	$8 \times 10^{-14}$	$2.5 \times 10^{-5}$	$1.5 \times 10^{-9}$	12
$^{32}\text{P}$	$5 \times 10^{-20}$			

\* 娘核種の放射能も含む

\*\* 海洋の表層(50~100m)水中濃度

## 2) 元素の存在形態

上記のように、海水にはほとんどすべての元素が含まれるが、海洋におけるこれらの元素を存在形態から分類すると、溶存成分、粒子状成分（懸濁物）、沈積物に大別される。沈積物として存在する元素は海水中の元素とは一応区別されるが、地球化学的には溶存あるいは粒子状態で存在する元素と深い関連を有している。

### 1) 溶存成分

海水中元素のうち主成分（保存成分ともいわれる）であって、いわゆる海水の塩分（Salinity）を構成する元素を含めて、量的にはほとんどが電解質として溶存する。RobinsonとStokesとによれば、電解質は非会合型と会合型とに分けられ、後者はさらに非解離（共有）分子と、イオン対、錯塩とに分けられる<sup>5)</sup>。

非会合電解質は反対電価をもったイオンの間に強力な電気的結合力がなく、単純なカチオンとアニオンとの対として存在するもので、海水中ではアルカリ金属イオンの $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Rb}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ 、アルカリ土類金属の $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ などがその例である。

非解離（共有）分子は、いわゆる弱電解質であり、弱酸と弱塩基とが含まれる。海水中の成分としては脂肪酸が代表的なもので、電価を持たない分子としても存在する。

イオン対は、反対電荷を持ったイオン間の純粋な電気的結合力によって生じるもので、Kraus—kopff<sup>6)</sup>によれば（表4—3参照）、海水中には $\text{ZnCl}^+$ 、 $\text{CuCl}^+$ 、 $\text{BiO}^+$ 、 $\text{CaCl}^+$ 、 $\text{NiCl}^+$ などのイオン対が存在する。これらの他にCa、Mg、Sr、Ba、Raの各イオンも、それぞれの10%余りが硫酸塩、重炭酸塩、炭酸塩とのイオン対として存在すると推定されている<sup>5)</sup>。

錯イオンは、中央の金属イオン（中央原子、電子受容体）の囲りに反対電価のイオンあるいは中性分子（配位子、電子授与体）が配位して生じる基、あるいは原子団であり、配位子の結合型からみれば、静電気的結合による水和錯イオンや、電子の授受で生じる共有結合型の錯イオンがある。海水中においては、多種の金属イオンが多かれ少なかれ錯イオンとして存在するとみられ、特に水分子内の双極子との静電気的結合による水和錯イオン、ハロゲン錯イオンや、有機陰イオンあるいは分子と結合して生じる錯イオン、配位子が2カ所以上の結合点をもつ無機や有機のキレートなどが、海水の複雑な化学組成を構成していると考えられる。海水中の錯イオン形成に関して、Schwarzenbach<sup>7)</sup>は、中央原子となる金属陽イオンを次のように分類している。

a) 不活性気体と等電子構造の金属陽イオン( $d^0$ 陽イオン)。すなわち、アルカリ金属、アルカリ土類金属、Al、Sc、ランタニド元素、Ti、Th、Nbなど。

b) 18個の最外殻電子を持った陽イオン( $d^{10}$ 陽イオン)。このグループのうちの代表的なもの

は $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Hf}^{2+}$ 、 $\text{Ga}^{3+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$ など。

c) d 電子の数が零以上、10 以下の遷移元素。 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  など。

$d^0$  系列元素の特徴は、ほとんど錯体を形成しないことである。 $d^{10}$  陽イオンは $d^0$  陽イオンと異なり、ハロゲンイオン、水酸イオン、硫酸イオンなどと錯イオンを形成し、配位子の原子量が大きいくほど安定度を増す。海水中では塩素イオンとの錯イオン形成が優勢である。 $d^{10}$  イオンを含めて、d 電子が0 ~ 10 である遷移元素による錯塩形成については、いわゆる "Irving-Williams の順位" が明らかにされており、ほとんどすべての配位子について、その錯イオンの安定度は、 $\text{Mn}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$  の順となる。

金属イオンが海水中において錯イオンや錯塩を形成することは、特に海水中における金属イオンの生物学的な挙動に影響するところが大きい。Goldberg<sup>8)</sup>は、水産物による金属元素の濃縮係数は、金属元素の錯化合物の形成度合とその安定度とに依存することは指摘している。すなわち、 $d^{10}$  陽イオンは $d^0$  陽イオンに比べて生物に濃縮され易く、 $d^{10}$  陽イオンについては、その濃縮係数の順位はIrving-Williams の順位に一致する。こうした生物化学的な濃縮については改めて次章において述べる。

表4-3 海水中の金属イオンの電価状態<sup>6)</sup>

元 素	イ オ ン	元 素	イ オ ン
Zn	$\text{Zn}^{2+}$ , $\text{ZnCl}^+$	Au	$\text{AuCl}_4^-$
Cu	$\text{Cu}^{2+}$ , $\text{CuCl}^+$	Cr	$\text{CrO}_4^-$
Bi	$\text{BiO}^+$	V	$\text{H}_2\text{VO}_4^-$ , $\text{H}_3\text{V}_2\text{O}_7^-$
Ca	$\text{CaCl}^+$ , $\text{CaCl}_2$	Mg	$\text{Mg}^{2+}$
Ni	$\text{Ni}^{2+}$ , $\text{NiCl}^+$	Ca	$\text{Ca}^{2+}$
Co	$\text{Co}^{2+}$	Sr	$\text{Sr}^{2+}$
Hg	$\text{HgCl}_4^-$	Ba	$\text{Ba}^{2+}$
Ag	$\text{AgCl}_2^-$		

#### ロ) 粒子状成分

海水はもちろんのこと一般の自然の水は、粒子状物体 (particulated substance) の一種の不均一系と考えられる。水中の粒子状物体については明確な定義はなく、particulated matter、particulated material、suspended matterなど種々の名称が使用されているが、いわゆる懸濁物あるいは懸濁質に相当するものである。したがって、その大きさにも確定した範囲はない

が、Goldberg、Baker、Fox<sup>9)</sup>およびFoxら<sup>10)</sup>は、可視状の微粒子からコロイドやバクテリア・アミセルにいたるまでのものを考えている。これらの粒子のうちには、初粒子(primary particle)的なもののほか2次的粒子(secondary particle)もあり、一般に異質粒子の集合体であって、しかも海水中ではこれらの粒子の生成、集合分離、沈降、分解などが常時行なわれている。

海水中懸濁物の内容はきわめて雑多であるが、その成因と化学組成とによって区別すると、岩石の風化作用または海洋における無機の沈澱物生成に由来する無機性固体微粒子と、プランクトン、海洋バクテリア、動植物の分解生成物および分泌物、あるいはデトリタス<sup>※</sup>などの有機性微粒子の2種類に区別される。Fox、Issacs、Corcoran<sup>11)</sup>らは、前者をinorganic leptopel、後者をorganic leptopel、両者を合わせてmarine leptopelと呼び、前者の化学的内容は、不溶性の珪酸塩、磷酸塩、炭酸塩、水酸化物、後者は蛋白質、lipoid、多糖類、腐植物(humus)などであるとしている。

これらの成因から考えて明らかなように、海中の有機・無機の懸濁物の量的分布と質的組成の変化は、海域、陸地に対する遠近の程度、季節、水深、水塊中の生物量などによって相違するが、量的にみれば、一般的に陸水が流入し生産力の旺盛な沿岸水で濃度が大きく、外洋水、深層水では小さくなる。

つぎに、海洋における懸濁物の物理化学、生物学的な挙動や役割りについては、主として海底堆積物の化学性質に基づいてつぎのようなことが推定されている。第1には、懸濁物は電気的相互作用によって、溶存のあるいは粒子状の多くの有機・無機の物質を吸着濃縮し、またこれらとイオン交換や錯塩形成などの化学反応を行なうことであり、第2には、それ自身か、また他物質を同伴して、生物体へ移行するかあるいは重力沈降によって底質化すること、第3には、底質化によって海洋中元素濃度の平衡を維持していることである。

懸濁物のこうした物理化学的、生物学的挙動は必ずしも不可逆的なものではないが、海洋は1つの物質移動系とみた場合は、海水への懸濁物の移行、海中での生成、沈降除去(海底堆積物化)の各過程は、見かけ上不可逆的に進行し、結果として海水中の量は平衡状態にある。こうした平衡状態は溶存元素についても達せられており、地球化学的にみれば、海洋の懸濁物は海洋へ移行する溶存元素の不溶化物自体であるか、また不溶化に重要な役割りを果たしている。これらの詳細については次項で述べる。

---

※ 次章2-1-2において説明

## 2-2-2 元素の存在形態に関連する主要な因子

海水中の物質が溶解状態にあるか懸濁状態にあるかによって、その物理的運動や化学反応、また生物作用においても非常に様相が異なる。物質がいずれの状態にあるかは、その物質が海洋へ移行する初期の状態にもよるが、終局的にはその物質と海洋の<sup>2)</sup>化学的特性と相互作用によって決まる。

### 1) 溶解度積

物質が溶けるか不溶性となるかを論じる重要な化学上の基礎に、溶解度積の概念がある。海水中に元素が移行する場合、その元素の最も難解性の化合物が溶解度積に達しているか否かによって、移行した元素の存在様相が支配される。海水中的アルカリ金属イオンや $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ などは、溶解度積の大きな物質を形成するイオンであるが、微量成分元素を主体として、溶解度積のきわめて小さな物質を形成するものが多い。表4-4<sup>12), 13), 14)</sup>には、主要な放射性核種を同位体として持つ元素を中心に、海水中で予想される化学形態のうち、溶解度積の小さなものとその値を示す。他種の陰イオンとの化合物の溶解度積が未知のものも多いが、多くの場合水酸化物が最も小さく、とくにAl、Fe、Co、Ni、Zr、Nb、Ru、Ceなど、海洋において微量成分である元素の水酸化物の溶解度積はきわめて小さい。したがってこれらについては、海水中における水酸化物コロイドの生成、粒子状成分への移行が生じやすいものと推定される。ただし海水中においては、溶解度積の関係が適用できない錯塩、有機化合物との結合コロイドとしても存在し、また共存塩類が多量であるため、イオン濃度よりもいちじるしくイオン活量が減少し、見掛け上の溶解度積が大となっているので、分析値の上では、液相側に溶解度積以上の濃度で存在することもある<sup>15)</sup>。

表4-4 主な化合物の溶解度積 (温度18~25℃)<sup>12) 13) 14)</sup>

化合物	溶解度積	化合物	溶解度積
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$1.8 \times 10^{-11}$	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$1.7 \times 10^{-13}$ **
$\text{Al}(\text{OH})_3$	$2 \times 10^{-32}$ , $1.1 \times 10^{-33}$	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$1.2 \times 10^{-17}$
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$5.5 \times 10^{-6}$	$\text{ZnCO}_3$	$1.4 \times 10^{-11}$
$\text{CaCO}_3$	$4.8 \times 10^{-9}$	$\text{Zn}(\text{PO}_4)_4$	$9.1 \times 10^{-33}$
$\text{Cr}(\text{OH})_2$	$1.0 \times 10^{-17}$	$\text{SrSO}_4$	$3.2 \times 10^{-7}$
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$6 \times 10^{-31}$	$\text{SrCO}_3$	$1.1 \times 10^{-10}$
$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$1.9 \times 10^{-13}$	$\text{Y}(\text{OH})_3$	$8 \times 10^{-23}$
$\text{MnCO}_3$	$1.8 \times 10^{-11}$	$\text{Zr}(\text{OH})_4$	$1 \times 10^{-52}$ , $1.1 \times 10^{-54}$
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$8 \times 10^{-16}$	$\text{Nb}(\text{OH})_5$	$\sim 10^{-70}$
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$7.1 \times 10^{-40}$	$\text{Ru}(\text{OH})_2$	$5 \times 10^{-28}$ , $8 \times 10^{-26}$ *
$\text{FePO}_4$	$1.3 \times 10^{-22}$	$\text{Ru}(\text{OH})_3$	$1 \times 10^{-34}$ , $5 \times 10^{-35}$ *
$\text{Co}(\text{OH})_2$	$2 \times 10^{-16}$	$\text{Ru}(\text{OH})_4$	$1 \times 10^{-43}$ , $5 \times 10^{-45}$ *
$\text{Co}(\text{OH})_3$	$3 \times 10^{-41}$ , $1 \times 10^{-43}$	$\text{Ce}(\text{OH})_3$	$2 \times 10^{-20}$ , $4 \times 10^{-21}$
$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$	$1.8 \times 10^{-35}$	$\text{Ce}(\text{OH})_4$	$10^{-51}$
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$1 \times 10^{-16}$	$\text{Ce}(\text{PO}_4)_4$	$7.2 \times 10^{-91}$

\* 文献 13)

\*\* 文献 14)

## 2) pH および酸化還元電位

$H^+$  および  $OH^-$  の増減は、両イオンと直接結合する物質、たとえば珪酸、あるいは種々の水酸化物などの溶解、沈澱に影響を与えるほか、pHの変化に応じてコロイド電荷の移動、ひいては凝集状態の変化などが生じる。しかし、海水は多量の電解質を含み、緩衝能が大きく、淡水に比べればpHの変動はきわめて小さい。

海水は弱アルカリ性で、表層水では8.2～8.3程度の値であるが、深さや海域によっては多少変化する。海水のpHを決定する主な因子は、溶存の炭酸ガス、重炭酸イオン、炭酸イオン濃度で、これらの陰イオンの解離平衡関係によってpHが決まる。特に溶存炭酸物質の影響が大きい。これらの鉛直分布は一般に深さとともに増大する。表層水では大気から炭酸ガスが供給されるが、他方、植物性プランクトンなどによる炭酸同化も行なわれ、深さの増加とともにこの作用が減少する。いっぽう、有機物の分解に伴って炭酸物質が増加する。したがってpHも深さとともに減少するが、海底火山地帯など特殊な場所を除いて、酸性環境となることはない。

酸化還元電位は、酸化還元を行なう物質間の量的割合によって決まり、標準酸化還元電位との差の正負は、酸化体、還元体の濃度の大小を示す。

海水中成分の酸化還元電位は、主として溶存酸素の分圧とpHとに支配されるが<sup>16)</sup>、海水中には大気中からの供給、プランクトン類の炭酸同化作用によって溶存酸素が存在するため、海洋は酸化環境であり、酸化還元反応の可能な物質の多くが酸化体で存在する。したがって、弱アルカリ性で酸化環境である海水中では、金属陽イオンは酸化数の大きな、したがってまたより溶解度積の小さな水酸化物として存在しやすいといえる。

溶存酸素の分布は、海域や深さによって異なるが、特に深層水についてみると、過飽和の溶存酸素を含む極地海水が深層流となって深海へ流入するところの、いわゆる海洋の大循環流の存在によって、一般に溶存酸素の減少はわずかであるばかりか、表層水濃度を上まわる場合すらある。したがって、深海も酸化環境であるが、ただ深海堆積物の表層数10 cm以下では、還元性バクテリアによる有機デトリタスの分解が行なわれ、酸化還元電位が負であることが多く、種々の物質が還元状態で存在する<sup>17)</sup>。これは、深海への固体廃棄物投棄処分を行なう場合には注目すべき事柄である。

## 3) 懸濁物の物理化学的作用

海水中懸濁物のうちでも、真の溶存物質と同程度の安定さを持ち、海水の物理的運動に伴って長期間水中物質として存在するものもあるが、多くの懸濁物は相互の、あるいは溶存成分との物理化学的吸着、凝集反応、共同沈澱などによって海水中から除去され、またあるものは飼料として水産生物に摂取される。

コロイド粒子を含めて懸濁物は、電荷をもつとともに表面活性な部分をもち、電氣的、化学的あるいは物理的作用によって粒子表面に種々の物質を吸着する。水酸化アルミニウム、水酸化第2鉄、水酸化第2クロムなど多くの重金属の水酸化物、2酸化チタン水和物、2酸化トリウム水和物、2酸化ジルコニウム水和物などは水中で正電価をもち、珪酸、5酸化バナジウム水和物、2酸化マンガニン水和物や有機性懸濁物は負電価をもつ<sup>15)</sup>ことが知られているが、これらのうち、反対電荷をもつ懸濁物は容易に吸着しあい、凝集する。

また粘土質堆積物の化学分析を基に、含水アルミニウム珪酸塩を主体とした無機懸濁物、すなわち粘土鉱物質のものは、海水中においてNaよりK、CaよりMgを、またCsなどの微量成分を選択的にイオン交換吸着することが知られている。

また、不溶性の無機塩や水酸化物は、溶解度、あるいは溶解度積から考えた場合には、沈澱が不可能であるような成分をも共沈させる。堆積岩中の磷酸塩中には希土類元素やSrが濃縮<sup>18)</sup>されており、Krauskopf<sup>6)</sup>は海水中の微量元素の沈澱機構において、Cu、Zn、Cd、Hg、Pb、Ag、Biなどの重金属や希土類元素は、 $MnO_2$ の水和物や水酸化鉄と共沈する可能性の大きいことを示している。有機懸濁物は無機の懸濁物やイオンを物理吸着するとともに、溶存の多くの微量成分金属イオンと錯化合物とを形成する。海水中元素の錯塩形成については、Schwarzenbachの分類に基づいてその概要を2-2-1で述べたが、Lowman<sup>19)</sup>によれば、この分類に示されていない、Zr、Ru、W、Nb、U、Te、Moなども、海洋微生物や有機のデトリタスと錯化合物を形成する。さらに特徴的なことは、有機性懸濁物は多くの水産生物、とくにろ過食性動物(filter-feeder)の主要な栄養源となることである。無機懸濁物と物理化学的に結合した有機懸濁物を含めて、いわゆるorganic leptopelは、海洋の生物と環境水との間で物質の生化学的循環の過程に介在する物質であり、海洋の生産力の1つの特性を表わす物質として、水産資源学あるいは海洋生態学的な観点からの研究の対象となっており、これらについては辻田<sup>20)</sup>、また小倉<sup>21)</sup>が詳述している。

以上、海水中における元素の形態、挙動やこれらに影響する因子について、主として定性的な面から考察を加えた。海洋環境に移した放射性核種の形態や挙動も、基本的には既存の元素のそれと同一であり、したがって上述の知識を有効に適用することが可能である。しかしながら、多くの重要な放射性核種は海水中では極微量成分元素として存在し、これらの形態、挙動については定性的にもなおまだ、また定量的な内容については特に未知の問題が多いといえる。

## 2-3 浮遊懸濁物による放射性核種の吸着、濃縮に関する実験的検討<sup>22)</sup>

### 2-3-1 従来の研究と実験の目的

海洋環境に移行した放射性核種の形態や挙動は、初期においては放射性核種固有の特性、また受容海水の主として化学的特性に支配され、イオン状で存在するか不溶性の真のコロイドを形成するかの区別、またその量的割合が決まる。しかし、以後の物理的運動や物理化学、生物学的挙動の過程においては、海水中に共存する多くの懸濁物との相互作用、懸濁物自体の挙動が重要な役割を果たしている。GreendaleとBallou<sup>23)</sup>、FreilingとBallou<sup>24)</sup>らは、海水中の放射性核種の物理的形態をイオン状、コロイド状、粒子状に区別し、その量的割合を数種の核種について求めているが、両者の結果はかならずしも一致せず、浮遊懸濁物共存の影響がうかがわれる。とくに非イオン性核種は、真のコロイド生成、コロイドの凝集、吸着などの過程で懸濁物に吸着濃縮され形態や量的分布は懸濁物の質、量に依存するところが大きいと考えられる。

放射性核種と懸濁物との相互作用を、懸濁物による濃縮性という観点から量的に検討したものとしては、西脇<sup>25)</sup>の研究がある。優性に培養された海洋細菌による濃縮<sup>26)</sup>をはじめとして、次章で述べるような水産生物による放射性核種の摂取濃縮については多くの研究がなされているが、無機的なものも含む懸濁物への吸着機構や濃縮性に関する研究は少ない。懸濁物はある種の水産生物により飼料として積極的に摂取されることがあり、したがって懸濁物による放射性核種の吸着濃縮という機構は、単に放射性核種の物理的運動の過程のみならず、生物への移行の過程でも重要な役割を果たしていると推察される。

こうした観点から、以下では放射線影響学的に問題となる数種の放射性核種をとりあげ、それらが懸濁物へ吸着し濃縮される過程、および濃縮性や懸濁物組成との関連性などについて行なった実験結果を述べ、他の研究結果をもあわせて考察する。

### 2-3-2 実験材料および実験方法

#### 1) 使用核種

海洋における挙動が問題とされる核種のうちでも、 $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ などは、大部分がイオン状で存在する。これらと海中懸濁物との相互作用については、 $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ ともに有機懸濁物とは錯塩を形成することはなく、主として $^{90}\text{Sr}$ については不溶性炭酸塩や硫酸塩との混晶生成、 $^{137}\text{Cs}$ については無機懸濁物とのイオン交換吸着が考えられるが、表4-1に示される安定同位元素の存在量、また化学的性状の類似した元素の存在量からみて、相互作用の程度は小さいことが予想される。本実験では $^{60}\text{Co}$ 、 $^{95}\text{Zr}$ 、 $^{106}\text{Ru}$ 、 $^{144}\text{Ce}$ をとりあげたが、これらは海水中でコロイドまたは粒子状で存在し、懸濁物に吸着、あるいは懸濁物と錯化合物を形成する可能性があるとともに、放射線影響学的にも問題となる核種である。いずれも塩化物で、塩酸性、無塩体のものを希釈調整



したのち、それぞれの適量を2ℓの海水に投入した。

## 2) 使用海水

若狭湾沿岸美浜海岸において、水深約5 mの岩礁部の底層水を冬期(12月)に採取し<sup>※</sup>、実験が開始されるまでの4日間だけポリエチレンびんに静置した。実験を始めるにあたっては、これをスクリュ-攪拌機によりじゅうぶん攪拌し、それぞれの2ℓを4個のガラスびんに分取し、実験に際してはこれらをマグネチックスターラーによって常時内部を低速攪拌した。また残余の海水も、実験前後の懸濁物の粒度組成の測定に供するため、スクリュ-攪拌機によって低速攪拌した。試料海水のpHは8.2、塩素量は18.3<sup>0</sup>/<sub>100</sub>であり、それぞれの核種投入後の最終pHには変化が認められなかった。

## 3) 海水中の懸濁物の分画方法

海水中懸濁物の大きさや量を測定する方法にはいくつかがあるが、原理的には他の分野で行なっているものと同一である。ろ過、遠心分離、顕微鏡の利用、光散乱を利用する方法などが代表的であるが、遠心分離法は主として懸濁物の濃縮、量の測定を行なう場合に用いられ、顕微鏡や光散乱を利用する方法は、粒径やその分布の測定が主要な目的となる。ろ過法は最も一般的であり、Whatmanろ紙、素焼ろ過剤、Glass-filter、Powder filterなどのほか、異なった孔径のものが得られるGradocal membrane(膠質膜)、Molecular filter(Membrance-filter)など特殊フィルターによるろ過が行なわれているが、特殊フィルター以外は懸濁物の捕捉定量に用いられるのみであり、粒度組成までを測定するとすれば特殊フィルターを用いる必要がある。しかし、一般にろ過による方法は、プランクトンや懸濁物の定量のみに用いられることが多く、特殊フィルターを用いて懸濁物の粒度組成を調べた例は少ない<sup>27)</sup>。

通常、海水中の懸濁物は少量であるため、孔径の異なる各分画(Fractions)における定量の精度を高くするためには、大量の海水をろ過せねばならず、また孔径の小さいフィルターではろ過抵抗が大きく、通常の減圧ろ過、たとえば真空ポンプによる吸引ろ過法では、大きいろ過速度が得られない。特殊フィルターを用いる場合は、こうした技術的に不利な条件のあることも考慮せねばならない。

本実験ではMolecular filter(米国製Millipore filter)を用いて海水中懸濁物の粒度組成を測定したが、上述の理由により、粒度組成の測定は放射性核種を含まない試料海水についてのみ行ない、放射性核種を吸着した懸濁物の粒度組成は前者と同一であると仮定した。Millipore

---

※ 京都市Y遊園地水族館の好意による。

filterはセルロースエステルのプラスチック多孔体であるが、 $m\mu$  オーダーのフィルターも選択可能であり、孔径の変動も比較的小さいといわれている。(表4-5)

#### 1) Millipore filter による分画方法

上記の核種をそれぞれ試料海水に投入し、じゅうぶんに攪拌して1時間後、以後は数日間隔でのおのから200 ml を採取するとともに、4種類のMillipore filter (表4-5のうちの、MF-VM を除く)を孔径の大きさの順に装着した連続ろ過装置を用いてろ過し、放射性核種を吸着濃縮している懸濁物を分画した。さらに、より小さい粒径の放射性懸濁物の存在を検討するため最終ろ過海水10 ml を最小孔径のMF-VM によってろ過した。ただしこの操作は、各放射性核種について1度行なったのみである。

試料海水のろ過が終ると、各分画にそれぞれ10 ml の蒸留水をさらに通水して洗浄し、フィルター液相中の放射性核種および海水中の塩分の残留を防止した。同時に放射性核種を含む試料海水および洗浄水を含む最終ろ過海水から、1 ml をそれぞれ2枚の放射能試料測定皿に採取した。

また、フィルターに対する放射性核種の吸着程度を調べるため、最終ろ過海水50 ml を4種のフィルターによりろ過し、同様に洗浄処理を施した。ただし、この操作は実験の初期に各放射性核種について各1回だけ行なった。

またこれとは別途に、懸濁物量およびその粒度組成を求めるため、放射性核種を含まない試料海水10 l を、実験の前後において連続ろ過装置によってろ過した。各分画は蒸留水で洗浄し、海水中塩分および無機態アンモニアの残留を防止した。塩分の残留は海水中懸濁物量の算定の場合に正誤差の原因となり、また無機態アンモニアの吸着残留は、つぎに述べる有機性懸濁物量測定の場合に正誤差を生むものと考えられるが、硝酸銀による塩素反応とネスレル試薬によるアンモニア反応とで、それぞれ洗浄水が陰性であることを確かめた。

#### ロ) ろ過装置

ろ過装置としては、図4-1に示す通り、径25 mmのMillipore filter 専用の Pyrex microanalysis filter holder 4個を直列に連結し、上部に分液漏斗を取りつけ、下部は吸引びんに接続して真空ポンプにより吸引することとした。filter holder は、石英ガラス円筒と多孔板を持つ石英ガラス製のろ紙受からなり、径25 mmのfilterを両者のすり合わせ面に挿入し、holding clamp によって上下からおさえる方式のものであり、有孔ろ過面積は2.5  $cm^2$ である。この種のフィルターは、径1 inch の放射能試料測定皿に適合するために、特に放射化学分析に用いられている。

ろ過速度は、最小孔径のフィルターのろ過抵抗に支配される結果、5~7 ml/min であった。

表4-5 Millipore filterの性状

フ ィ ル タ ー	孔 径 ( $\mu$ )	厚 さ ( $\mu$ )	空 隙 率 (%)	流 量 * (ml/min.cm <sup>2</sup> )
MF — OS	1 0.0 $\pm$ 3.0	2 8 0		5 0 0
MF — SM	5.0 $\pm$ 1.2	1 7 0	8 4	5 6 0
MF — RA	1.2 $\pm$ 0.3	1 5 0	8 2	3 0 0
MF — HA	0.4 5 $\pm$ 0.0 2	1 5 0	7 9	6 5
MF — VM	5 0 m $\mu$ $\pm$ 3 m $\mu$	1 3 0	7 2	1.5

\*

## 4) 懸濁物量の測定

海水中懸濁物の量的指標は、多くの場合乾物量として表わされる。乾物量は加温乾燥や減圧乾燥後に秤量するのが普通であるが、Gradocal filter や Molecular filter を使用する場合には、加温乾燥によってフィルター孔径が変化する可能性があり、乾燥温度は50℃あるいは60℃までに制限される。本実験では、試料海水の懸濁物量を測定するためのMillipore filterは定温乾燥器により50℃で1日乾燥し、さらに真空デシケーター中に恒量となるまで放置して使用した。ろ過後も同様な処置を施し、前後の重量差から懸濁物量を求めた。

有機懸濁物については、過マンガン酸カリ消費量、灼熱減量、有機燐量、有機窒素量などを指標とすることが多いが、これらをもとに総有機物量を推算する試みもなされている。Fox<sup>11), 28)</sup>らは、Powder filter で得た懸濁物について、Kjeldahl 法により窒素を、Waksman の方法で有機炭素を求め、これらの資料をもとに窒素量に係数1.7を乗じて有機懸濁物量を求めている。ただし、海水中にはNH<sub>3</sub>などの無機態アンモニアが含まれ、Powder filter を用いる場合には無視できない程度の量が吸着される。<sup>29)</sup> Millipore filter については、西脇ら<sup>25)</sup>が無機態アンモニアの吸着を塩化アンモン溶液を用い、micro kjeldahl 法によって調べているが、吸着は確認されていない。本実験では、乾燥重量を測定した分画試料についてmicro kjeldahl 法により総窒素量を求め、有機懸濁物の指標とするとともに、Foxらにしたがって係数1.7を乗じて総有機物量とした。

## 5) 放射能測定および濃縮係数の算定

放射性核種を含む200 ml の試料海水をろ過分画した4種のフィルター、最終ろ過海水をろ過して放射性核種の吸着量を調べた4種のフィルターおよびろ過前後に採水した試料海水は、赤外線ランプにより乾燥し、フィルターは測定試料皿におさめ、いずれも低バックグラウンドガスフローカウンター (Aloka TDC-4) によって放射能測定を行なった。各孔径のフィルターに対する放射

性核種の吸着は、わずかながら認められたが、これらはバックグラウンドとともに、放射性懸濁物を分画したフィルター放射能から差し引いた。また、ろ過後の試料海水には40 mlの洗浄水が含まれるため、測定値を補正してろ過海水中の放射能濃度を求めた。

海水中懸濁物による放射性核種の吸着・濃縮についてはいまだに研究も少なく、定量的な表現方法やその指標についても普遍的なものはあまり見当たらないが、西脇ら<sup>25)</sup>は次式によって懸濁物による放射性核種の濃縮係数を定義している。

$$K_f = \frac{\text{懸濁物乾燥重量当りの放射能(cpm/g)}}{\text{最終ろ過海水単位体積当りの放射能(cpm/ml)}} \quad (4-1)$$

このように定義される濃縮係数は、液相と固相における放射性核種の分配を表わすものとしては有意義な指標である。他方、海水中懸濁物が飼料として水産生物と深いつながりをもつこと、水産生物による放射性核種の濃縮が、水産生物体内濃度と海水中濃度との比として定義される濃縮係数によって表現され、この場合の海水中濃度には浮遊懸濁物に吸着・濃縮された放射性核種も含まれること、などから考えて、海水側放射能としてろ過前の海水中放射性核種の濃度を基準にとって濃縮係数を定義することも有用であると思われる。こうした考慮に基づき、本研究では下記の(4-2)式に定義する濃縮係数Kと西脇らが(4-1)式で定義した濃縮係数 $K_f$ とを同時に算出した。

$$K = \frac{\text{懸濁物乾燥重量当りの放射能(cpm/g)}}{\text{海水単位体積当りの放射能(cpm/g)}} \quad (4-2)$$

なお、Kと $K_f$ との関係は、ろ過による放射能除去率をr%とすれば、次式で示される。

$$K_f = \frac{100}{100-r} K \quad (4-3)$$

### 2-3-3 実験結果および考察

#### 1) 海水中の懸濁物の量と組成

海水中の懸濁物に関する研究は、水塊区分のための指標として、また水域の基礎生産力との関連性、さらに近年は海水中の微量元素との関連性などの見地から研究が進められているが、一般的にいて、海水中に存在する懸濁物は種々の起源をもち、多様な生長あるいは分解の過程にあるとともに、それらは海域的、季節的に、さらにそのときの気象条件によっても質的、量的な変動を示す可能性がある。

Armstrong & Atkins<sup>30)</sup>は、英国海峡の表面海水をWattmanろ紙No.50でろ過し、粗粒子状の懸濁物は1 mg/l、灰分中のSiO<sub>2</sub>は1.7~5.5%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は3~2.8%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は1~2.0

%,  $\text{CaO}$  9~70%であり、季節的にかなり大きな変動を示すと報告している。Goldberg 他<sup>9)</sup>は、カリフォルニア沖の海水を millipore filter MF-HA ( $0.45\mu$ ) によりろ過し、水深0~1,200 mにおける懸濁物は0~7.7 mg/l で、1~2 mg/l の層が多いこと、褐藻類の栄養物となる鉄微粒子の分布は0~10  $\mu$  のものが30個/l、120  $\mu$  のものが2個/l程度であり、またプランクトンの粒径分布は1~64  $\mu$  の範囲に指数分布することなどを示している。Harvey<sup>31)</sup>は、ブリマウス沖の水深70 mで懸濁物の含量は0.4~2.0 mg/l、また大西洋では0.2~1.0 mg/l の値を得、この懸濁物は主として粘土鉱物と水酸化鉄とからなるものであろうと推定した。最近では、Sackett と Arrhenius<sup>32)</sup> が MF-HA を用いて海水と懸濁物中のアルミニウムを分析し、カリフォルニア沖の表面海水で1~120  $\mu\text{g/l}$ 、また沿岸近くにおいては河川水の流入・拡散の指標として、懸濁物中のアルミニウム含量をとり得ると報告している。

わが国では、豊田、岡部<sup>33)</sup> が北西太平洋、インド洋、南極洋の表層から1,000 mまでの各層の海水を MF-HA によってろ過し、懸濁物中の鉄、アルミニウム、珪素、磷の分析を詳細に行なって、陸地の影響を受ける海域では、表面水におけるこれら元素の含有量が大きく、深度とともに減少するのに対し、陸地からの影響のほとんどないと思われる海域では、表面水における含有量も少なく、深度とともに減少することもなく、約100 m以深では両海域におけるこれらの値はほぼ同一値となること、懸濁物の組成は、Vermiculite、Chlorite、Glauconite に近いものであることなどを報告している。また半田<sup>34)</sup> は、南西諸島および伊豆諸島付近の黒潮海域において、溶存および浮遊物炭水化物の分布を調べ、後者は2.8~33.9  $\mu\text{g/l}$  で表層水中に多く、深度とともに減少すると述べている。この他プランクトンや海洋バクテリアを含めた有機懸濁物に関する研究は、溶存有機物との関連のもとに比較的多く行なわれている（文献22）、23参照）。他方、深海水の懸濁物に関する研究はほとんど見あたらないが、佐々木ら<sup>35)</sup> は、日本海溝3,000 mまでの海水中懸濁物を、Mie の理論に基づく光学的方法と電子顕微鏡とによって調べ、平均粒径は1  $\mu$  以下、濃度は $10^4 \sim 10^5$  個/ml であり、その成分は有機性のものであるよりはむしろカオリナイト、モンモリロナイト、イライト、石英、長石、方解石のような粘土鉱物で、特にカオリナイトに類似すると述べている。

懸濁物に関する量的な研究のうちでも、その粒度組成を問題としたものもほとんど見当たらない。海洋化学、地球化学、あるいは生態学、微生物学などの立場からすれば、懸濁物の絶対量とその質との問題の解明が先行するためであると同時に、分析測定が行なわれるまでの時間の経過と物理的な条件の変化に伴う粒度組成の変化とが、現場海水の粒度組成を把握する上での困難さとなっているためである。数少ない測定例の1つとして、西脇ら<sup>25)</sup> は、大阪湾沿岸岬海岸で採取した表層

海水を、東洋ろ紙No.5AおよびMillipore filter MF—OS(10 $\mu$ )、MF—SM(5 $\mu$ )、MF—RA(1 $\mu$ )、MF—HA(0.45 $\mu$ )により上記の順にろ過し、各分画における懸濁物量としてそれぞれ4.19、0.94、2.78、4.05、3.90(mg/l)を得ている。この場合、東洋ろ紙No.5Aの孔径は18 $\mu$ であるとされているが、石橋<sup>36)</sup>によれば、No.5Aの平均孔径は3.8 $\mu$ 、また東洋ろ紙KKによれば7 $\mu$ であって、信頼しうる値が報告されていない。MF—OS(10 $\mu$ )による分画値が他におけるよりも数倍小さくなっていることは、No.5Aの平均孔径が10 $\mu$ 以下である可能性を示すものと考えられ、したがって、No.5A、MF—OS、またNo.5Aの孔径が石橋の示すように5 $\mu$ 以下である場合には、MF—SMにおいても、得られた分画値は懸濁物の真の粒度組成を表わし得ないと推定される。こうした問題を別とすれば、MF—HAによってろ別される総懸濁物量は15.86 mg/lであって比較的大きく、また粒径の小さなものも多量に存在することが注目される。

つぎに、本実験で試料として用いた海水の懸濁物の分析値を表4—6に示す。分析は実験開始の前後において行なったが、これらをそれぞれⅠ、Ⅱとし、秤量および化学分析によって直接得られた乾燥重量、有機性窒素、後者に係数1.7を乗じて得られた有機物質、乾燥重量と有機物質との差として得られた無機物質を各分画ごとに示す。MF—HAによってろ別された総懸濁物量は、実験の前後において2.20～1.98 mg/lであり、沿岸海水中の懸濁物量としては比較的少なく、実験開始後20日目における減少の割合も10%程度である。ただし、試料海水は実験開始に先立って4日間放置されたものであり、前者の値も現場海水の懸濁物量を示すものではない。粒度組成は粒径の小さなものほど少なく、20日後においても同様な傾向がみられるほか、各分画における値も前後において大きな変動はない。有機性物質は実験前において22.6 $\mu$ g/l、総懸濁物量の約10%であって、有機物質の占める割合は小さく、しかも有機物質の80%が10 $\mu$ 以上の懸濁物として存在する。1.2 $\mu$ 以下の分画については捕集量が少ないために、有機物質を検出することができなかった。20日後における有機物質量は7.9 $\mu$ g/lであり生物化学的な分解が行なわれたものと推定される。

## 2) 懸濁物による放射性核種の吸着・濃縮

懸濁物による<sup>60</sup>Co、<sup>95</sup>Zr、<sup>106</sup>Ru、<sup>144</sup>Coの濃縮係数を各分画別、時間ごとに求めた結果を表4—7に示す。濃縮係数はろ過前の海水放射能を基準とした4—2式、ろ過後の海水放射能を基準とした4—1式によって算出し、それぞれK、K<sub>f</sub>と区別して示した。なお、ろ過した200 mlの試料海水(放射性核種を含む)中の懸濁物量およびその粒度組成は、表4—6に示す平均値に等しいとみなしている。

表4-6 懸濁物の

分 画	乾 燥 重 量 (mg/l)			有 機 性 (mg/l)	
	I	II	平 均	I	II
MF-OS(10 $\mu$ )	1.08	0.96	1.02	0.0112	0.0021
MF-SM(5 $\mu$ )	0.68	0.60	0.64	0.0021	0.0029
MF-RA(1.2 $\mu$ )	0.19	0.31	0.25	—	—
MF-HA(0.45 $\mu$ )	0.25	0.11	0.18	—	—
計	2.20	1.98	2.09	0.0133	0.005

I 実験開始前

II 実験終了後

表4-7 海水中の懸濁物によ

核 種	(濃 縮 係 数)				
	経 過 時 間	1 時 間		1 日	
	種 別	K	K <sub>f</sub>	K	K <sub>f</sub>
<sup>60</sup> Co	10	0.73	0.88	0.82	0.88
	5	0.36	0.43	0.38	0.41
	1.2	0.51	0.62	0.76	0.81
	0.45	0.28	0.33	0.84	0.90
	平 均 濃 縮 係 数	0.55	0.57	0.68	0.73
	海 水 中 濃 度(cpm/ml)	1426 *	1401	1397 **	1306
<sup>95</sup> Zr	10	181	308	179	292
	5	18.1	30.8	12.2	16.9
	1.2	1.8	3.1	6.2	10.1
	0.45	3.2	5.4	4.5	7.3
	平 均 濃 縮 係 数	9.43	16.8	9.20	15.0
	海 水 中 濃 度(cpm/ml)	934 *	523	897	550 *
<sup>106</sup> Ru	10	15.7	20.7	57.0	82.4
	5	11.2	14.8	29.7	42.9
	1.2	5.5	7.3	16.9	24.4
	0.45	4.9	6.4	11.7	16.9
	平 均 濃 縮 係 数	12.2	16.6	40.0	57.7
	海 水 中 濃 度(cpm/ml)	1455	1102	1466 *	1014
<sup>144</sup> Ce	10	12.9	17.3	12.2	25.7
	5	26.0	35.0	17.2	36.3
	1.2	23.7	31.8	19.6	41.4
	0.45	35.9	48.2	30.4	64.1
	平 均 濃 縮 係 数	76.9	101	69.8	147
	海 水 中 濃 度(cpm/ml)	2173	1671	2189	1037

\* 2個の試料の計数値が10%以上異なるものの平均値

\*\* 2個の試料の計数値のうち1方を採用したもの

分 析 値

N 平 均	有 機 物 質 (mg/l)			無 機 物 質 (mg/l)		
	I	II	平 均	I	II	平 均
0.0066	0.190	0.036	0.11	0.89	0.85	0.87
0.0025	0.036	0.043	0.04	0.64	0.56	0.60
—	—	—	—	0.19	0.31	0.25
—	—	—	—	0.25	0.11	0.18
0.0091	0.226	0.079	0.15	1.97	1.82	1.90

る 核 種 の 濃 縮 係 数

$\times 10^{-3}$							
4 日		8 日		14 日		20 日	
K	K <sub>f</sub>	K	K <sub>f</sub>	K	K <sub>f</sub>	K	K <sub>f</sub>
0.54	0.80	0.81	1.09	0.87	1.43	0.68	0.99
0.58	0.86	0.67	0.90	0.20	0.33	0.58	0.85
0.83	1.20	1.12	1.51	1.19	1.95	1.07	1.56
1.17	1.71	1.31	1.76	1.57	2.58	1.67	2.44
0.65	0.94	0.85	1.14	1.05	1.17	0.78	1.14
1420	974 *	1382	1027	1355 *	825	1411 **	965
172	343	198	368	257	351	232	382
190	379	278	503	372	509	302	497
7.6	15.0	39.2	70.8	65.7	89.6	56.8	93.6
18.7	37.3	22.2	40.2	33.3	45.5	32.2	53.0
92.3	184	144	208	148	202	135	222
878 *	441 *	865	478	908 *	666	855 *	520
85.9	155	151	308	181	363	208	420
22.5	40.5	24.9	50.9	13.6	27.2	15.7	31.7
15.4	27.8	6.5	13.3	12.6	25.2	19.6	39.6
9.6	17.3	11.8	25.0	14.9	29.8	12.4	25.0
51.4	92.8	83.2	150	96.2	192	111	22.4
1237	685	1144	560	1178 .	588	1204	596
134	362	222	634	240	687	271	766
18.7	49.9	33.8	96.7	33.5	95.9	38.6	109
19.3	51.6	24.5	69.8	24.9	71.3	12.7	35.9
23.5	62.8	38.5	109.6	30.4	87.0	8.8	24.9
76.6	204	125	356	133	380	129	365
1986	743	1851	648	1772 *	619	1701	602

種 別 { K :: ろ過前の放射能濃度基準  
 { K<sub>f</sub> : ろ過前の放射能濃度基準



表4—7によれば、懸濁物への放射性核種の吸着・濃縮は多くの場合にある平衡値に向って進行し、濃縮の程度、濃縮速度は放射性核種によって、また同一核種でも各分画によって異なっている。こうした傾向や変化の状態は濃縮係数 $K$ 、 $K_f$ のいずれを指標としても観察できるが、注意すべきことは、ろ過前の海水放射能の測定値はろ過後のものに比べて変動が大きく、とくに $^{60}\text{Co}$ 、 $^{95}\text{Zr}$ の場合にはろ過前海水の二つの試料の計数率の差が統計的変動誤差の範囲をこえ、計数率の10%以上となるものが多数生じていることである。不均一組成の放射性懸濁物を含む海水から、1mlを採取するため、二つの採取試料の放射能が不均等になる可能性があり、また比較的多量の塩類が共存する状態で放射能測定を行なうために二つの試料のジオメトリーが相異なる場合も生じるものと思われる。 $^{60}\text{Co}$ 、 $^{95}\text{Zr}$ — $^{95}\text{Nb}$ の $\beta$ 線エネルギーは、 $^{106}\text{Ru}$ — $^{106}\text{Rh}$ 、 $^{144}\text{Ce}$ — $^{144}\text{Pr}$ に比べて1桁近く低いため、試料中での $\beta$ 線吸収が不等となることも原因の一つと考えられる。このように海水中の $^{60}\text{Co}$ や $^{95}\text{Zr}$ の $\beta$ 線測定を行なう場合には、測定値の信頼性に影響するいくつかの因子が存在することに注意しなければならない。

いずれにしても、ろ過前の海水放射能を基準として求めた濃縮係数 $K$ の信頼性には、とくに $^{60}\text{Co}$ 、 $^{95}\text{Zr}$ の場合に問題があり、したがって以下の考察は、ろ過後の海水放射能を基準に求めた濃縮係数 $K_f$ を主体として進めることにする。

#### イ) 平均濃縮係数

ろ過捕集された全懸濁物による平均濃縮係数の時間的変化を図4—2に示すが、海水中に投入した放射性核種は序々に蓄積濃縮され、 $^{106}\text{Ru}$ を除けば8～12日で平衡に達することが認められる。蓄積濃縮の変化の著しいものは $^{106}\text{Ru}$ であり、20日後においてもなおわずかながら濃縮が生じている。 $^{106}\text{Ru}$ について $^{144}\text{Ce}$ 、 $^{95}\text{Zr}$ 、 $^{60}\text{Co}$ の順で変化が大きい。初期と平衡時(Ruについては20日後)における濃縮係数 $K_f$ は、 $^{144}\text{Ce}$ 、 $1 \times 10^5 \sim 3.6 \times 10^5$ 、 $^{95}\text{Zr}$ 、 $1.7 \times 10^5 \sim 2.1 \times 10^5$ 、 $^{106}\text{Ru}$ 、 $1.6 \times 10^4 \sim 2.2 \times 10^5$ 、 $^{60}\text{Co}$ 、 $5.7 \times 10^2 \sim 1.15 \times 10^3$ であって、平衡時には $^{144}\text{Ce}$ 、 $^{95}\text{Zr}$ 、 $^{106}\text{Ru}$ がほぼ同じ大きさを示すのに対し、 $^{60}\text{Co}$ はこれらに比べて蓄積性は約2桁だけ低い。Kについてみれば、 $^{95}\text{Zr}$ 、 $^{144}\text{Ce}$ 、 $^{106}\text{Ru}$ 、 $^{60}\text{Co}$ の順で大きく、それぞれの初期、平衡時の値は大略 $9.2 \times 10^4 \sim 1.4 \times 10^5$ 、 $7.0 \times 10^4 \sim 1.3 \times 10^5$ 、 $1.6 \times 10^4 \sim 1.1 \times 10^5$ 、 $5.5 \times 10^2 \sim 1 \times 10^3$ である。

海中の懸濁物による放射性核種の濃縮は、物理化学的な吸着、吸収、交換によるほか、生物学的な摂取によっても行なわれ、実際にはこれらがほとんど常に随伴しているものと考えられるが、この実験においては懸濁物中に有機物質の占める割合が小さいことから、生物学的な摂取は比較的小さいものと推定される。

Zr、Ce、Ru、Co とともにアルカリ側で溶解度の低い水酸化物を形成するが、その場合の重要な原子価状態はZr (IV)、Ce (III、IV)、Ru (II、III、IV)、Co (II、III) 等である。これらのうち海水中ではどの原子価状態のものが優勢に存在するかは明らかでないが、海水中は酸化環境であることから、原子価状態の最大のものについてみると、それらの水酸化物の溶解度積は表4-4に示すようにZr(OH)<sub>4</sub> ,  $1 \times 10^{-52} \sim 1.1 \times 10^{-54}$ 、Ce(OH)<sub>3</sub> ,  $10^{-51}$ 、Ru(OH)<sub>3</sub> ,  $1 \times 10^{-43} \sim 5 \times 10^{-45}$ 、Co(OH)<sub>2</sub> ,  $3 \times 10^{-41} \sim 1 \times 10^{-43}$  の順で小さくなっており、本実験で得られた濃縮係数の大きさの順位がこれにほぼ一致することは興味深い。

しかしまた、Zr、Ce、Ruなどは複雑な錯塩を形成する元素であり、そうした形での吸着、反応の寄与も否定できないとともに、初期の化学形が濃縮の速度や濃縮程度に影響することもある。たとえばRuについては、再処理廃棄物中では主としてnitrosylruthenium (RuNO) complex で存在し、これが塩化物濃度の高い環境へ移行すると、塩化物との錯イオンや錯塩、 $[\text{RuNOCl} \cdot (\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 、 $[\text{RuNOCl}_2(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ 、 $[\text{RuNOCl}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ 、 $[\text{RuNOCl}_4(\text{H}_2\text{O})]^-$ 、 $[\text{RuNOCl}_5]^{2-}$  として存在する可能性がある<sup>37)</sup>。また本実験で用いたような3価の塩化ルニウムのうちにも、4価の塩化状態を示すものも含まれ、水溶液中では chloro-hydroxyl, chlorocomplex を含む場合があり、塩化物の濃度が高い場合には $[\text{RuCl}_2]^+$ 、 $[\text{RuCl}_4]^-$ 、 $[\text{RuCl}_5]^{2-}$ 、 $[\text{RuCl}_6]^{3-}$  などの錯イオンが形成される<sup>38)</sup> などのことが知られている。こうしたことから、<sup>106</sup>Ru の濃縮係数が時間的に大きく変化する原因として、懸濁物との衝突、吸着の確率が時間に依存するという物理的な原因の他に、化学形の複雑な時間的変化とそれに伴う吸着、反応性の変化とによることも考えられる。

他方、海水中におけるZr、Ru、Ce の存在量は、表4-2に示したように、前2者は存在が検知できない程度の極微量成分、Ceも $5.2 \times 10^{-6}$  mg/l の微量成分であり、Coは4者のうちでは最も多く $10^{-4}$  mg/l の濃度で存在する。海水中における存在量は、その元素の反応性の指標の1つと考えられるが、本実験においてもZr、Ru、Ceの懸濁物への蓄積性は高く、Coの濃縮係数はそれらに比べて2桁だけ小さい。

#### ロ) 各分画における濃縮係数

懸濁物に対する放射性核種の蓄積の状態は、懸濁物の物理的形状によっても異なる。図4-3～4-6に、MF-OS (10 μ)、SM (5 μ)、RA (1.2 μ)、HA (0.45 μ) で分画した懸濁物による<sup>60</sup>Co、<sup>95</sup>Zr、<sup>106</sup>Ru、<sup>144</sup>Ceの濃縮係数を示す。

<sup>60</sup>Coの蓄積速度は各分画においてほぼ同一様であり、ろ過後海水放射能を基準とした濃縮係数K<sub>f</sub>はいずれも平衡値に向って増大している。濃縮係数は、粒度の小さい懸濁物の場合にはより大

きく、分画OS ( $10\mu$ ) において  $8 \times 10^2 \sim 1.4 \times 10^3$  であるのに対し、分画HA ( $0.45\mu$ ) では  $3.3 \times 10^2 \sim 2.5 \times 10^3$  である。懸濁物はその粒度の小さいものほど単位重量当りの表面積が大であり、したがって吸着蓄積量も多くなる。ただし、本実験の場合、懸濁物がその各粒度において同質なものであるか否かは不明である。

$^{95}\text{Zr}$  の場合は、 $^{60}\text{Co}$  とは対照的に分画によって濃縮係数の大きさおよび蓄積速度が異なる。分画OS ( $10\mu$ ) における濃縮係数  $K_f$  が、初期、平衡時においてそれぞれ  $3 \times 10^5 \sim 3.5 \times 10^5$  で、初期から平衡に近い濃縮状態を示しているのに対し、分画HA ( $0.45\mu$ ) においては  $5 \times 10^3$  の初期値から20日後の  $5.5 \times 10^4$  にいたるまで、時間的な変動率が大きい。その他の分画、SM、RAにおいても同様な傾向がみられる。

$^{106}\text{Ru}$  の濃縮は  $^{60}\text{Co}$ 、 $^{95}\text{Zr}$  とは幾分異なった様相を示す。すなわち、分画OSにおいては、初期から20日後にいたる間、濃縮係数  $K_f$  が  $2 \times 10^4 \sim 4.2 \times 10^5$  にゆるやかに変化するのに対し、他の分画においては比較的初期に平衡に達する傾向がみられる。粒度の小さい分画において濃縮係数が小さくなることは  $^{95}\text{Zr}$  の場合と同様であり、HA における初期値、平衡値はそれぞれ  $6.5 \times 10^3$ 、 $2.5 \times 10^4$  である。

$^{144}\text{Ce}$  の濃縮は、全体的には  $^{106}\text{Ru}$  の濃縮に相似しており、分画OSにおける  $K_f$  は初期値  $1.7 \times 10^5$  からゆるやかに増加し、20日後において  $7.5 \times 10^5$  に達する。他の分画においては8日前後で平衡あるいは最大に達するが、粒度の小さい分画のRAやHAでは、14日後において濃縮係数がふたたび低下するという現象が認められ、分画HAの場合には、初期値  $5 \times 10^4$  が最大値  $1.1 \times 10^5$  に達し、20日後には再び  $3.7 \times 10^4$  に減少している。粒度の小さい分画における濃縮係数がOSにおけるよりも小さいという傾向は、 $^{95}\text{Zr}$ 、 $^{106}\text{Ru}$  の場合と同じではあるが、微視的にみると、OSを除く他の3つの分画における濃縮係数の大小関係は時間的に、また核種によっても相異している。

一般に、同一組成の懸濁物については、その粒度の小さいものほど単位重量当りの総表面積が大きくなり、したがって吸着蓄積量も大きくなるものと思われるが、 $^{95}\text{Zr}$ 、 $^{144}\text{Ce}$ 、 $^{106}\text{Ru}$  の場合に得られた結果はこうした傾向を示さない。この理由としては、懸濁物は粒度組成におけると同時に化学組成においても均等でなく、したがってそれらの各分画における放射性核種の吸着や濃縮も懸濁物の吸着能に関する質的変動や量的割合の差などによって種々に変化することが考えられる。しかしながらこうした実態の詳細はまったく不明である。

さて、以上の結果において注目すべきことは、海水中懸濁物による  $^{95}\text{Zr}$ 、 $^{144}\text{Ce}$ 、 $^{106}\text{Ru}$ 、 $^{60}\text{Co}$  などの吸着濃縮性は核種によって異なり、一般にきわめて大きいという事実もさることながら、濃

縮は比較的ゆるい速度過程であり、平衡に達するには、通常日オーダーの時間を要すること、濃縮の程度は懸濁物の粒度によっても異なり、 $^{60}\text{Co}$  の場合は粒度の小さいものの濃縮係数が大きく、 $^{95}\text{Zr}$ 、 $^{106}\text{Ru}$ 、 $^{144}\text{Ce}$  の場合は、最大粒度の分面における濃縮係数が最大となるが、他のより小さい粒度においては時間的に大小関係が変化する。また濃縮の過程も懸濁物の粒度によって異なり、全懸濁物についてみた濃縮が平衡に達していても、それぞれの粒度においては過渡的な状態が存在する、などの点であろう。

西脇ら<sup>25)</sup> は海中懸濁物による  $^{60}\text{Co}$ 、 $^{89}\text{Sr}$ 、 $^{55}\text{Fe}$  の濃縮を、東洋ろ紙 No.5 A、MF—OS、MF—SM、MF—RA、MF—HA によって調べ、各分面における平衡時の濃縮係数として表 4—8 に示すような値を得ている。この場合の懸濁物は、先にも述べた通り、本実験におけるよりも濃度が高く、また分面 No.5 A においては有機物の占める割合が多く、量、質的な相異は考慮しなければならないが、 $^{60}\text{Co}$  についてみると、濃縮係数の最大値は本実験によるものとオーダー的には一致し、さらにまた、蓄積濃縮が時間的に進行し、7～10 日で平衡に達するという傾向もほぼ一致している。ただし粒度の小さい分面において濃縮係数が小さく、これは本実験による結果と一致しない。この原因としては、No.5 A の孔径が MF—OS のそれより小さい可能性があるという問題の他に、懸濁物粒度組成が各分面において比較的均一であったという粒度組成の相違の影響、懸濁物および用いた海水の質的な相違の影響などが考えられるのみで、明確には説明し難い。 $^{89}\text{Sr}$ 、 $^{55}\text{Fe}$  については、 $^{60}\text{Co}$  の濃縮係数よりは小さいが、大差のない値が得られている。海水中安定同位体濃度が 8 mg/l で、しかもほとんどがイオンとして存在する  $^{89}\text{Sr}$  の濃縮係数については、その海水中の存在量が 0.01 mg/l であり、しかも溶解度の低い水酸化物を形成すると思われる  $^{55}\text{Fe}$  よりも大きい濃縮係数を示すという結果は、興味ある事実であるか、あるいはさらに検討すべき問題であるようにも思われる。また、関、多賀<sup>26)</sup> は、Polypepton を加え、海水中で培養した海洋細菌 (*Vibrio alginus*) による  $^{144}\text{Ce}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{65}\text{Zn}$ 、 $^{45}\text{Ca}$  の濃縮を MF—HA によるろ過定量法で調べ、濃縮係数 (ろ過前の海水放射能基準) として  $9.7 \times 10^2 \sim 8.1 \times 10^3$ 、 $0.8 \sim 6.9$ 、 $9.0 \sim 1.6 \times 10^2$ 、 $0.2 \sim 1.0$  などの値を得たほか、濃縮係数は細菌の塊化状態に影響されることを示している。 $^{144}\text{Ce}$  の濃縮係数は本実験で得られた値に比べ 1～2 桁小さいが、細菌と無機質な懸濁物という質的な相違、物理形状の差異があることの他に、この実験では細菌による吸着、摂取が 24 時間の静的状態のもとで行なわれており、急速な分裂増殖過程にある細菌による吸着、摂取が平衡に達しうるか否かという問題も考慮しなければならない。 $^{144}\text{Ce}$  以外の核種については、大部分がイオンとして存在する  $^{137}\text{Cs}$  や  $^{45}\text{Ca}$  の濃縮係数は小さく、 $^{65}\text{Zn}$  の濃縮係数は  $^{144}\text{Ce}$  について大きい。

表 4—8 海水中の懸濁物による  $^{60}\text{Co}$ 、 $^{89}\text{Sr}$ 、 $^{55}\text{Fe}$  の濃縮係数(西脇ら<sup>25)</sup>による)

分 画	濃 縮 係 数		
	$^{60}\text{Co}$	$^{89}\text{Sr}$	$^{55}\text{Fe}$
TR — No. 5A	$9.3 \times 10^3$	$5.2 \times 10^3$	$2.3 \times 10^3$
MF — OS	$4.2 \times 10^2$	$2.6 \times 10^2$	$0.6 \times 10^2$
MF — SM	$2.4 \times 10^3$	$1.4 \times 10^3$	$0.8 \times 10^3$
MF — RA	$2.7 \times 10$	$4.0 \times 10$	$6.0 \times 10$
MF — HA	$1.1 \times 10$	$4.0 \times 10$	$6.0 \times 10$

へ) Filter における放射性懸濁物の捕集率と各分画における分布

濃縮係数は、懸濁物による放射性核種の吸着、濃縮性を表わす指標であるとともに、液相と固相とにおける放射性核種の分配を、また分配の平衡関係を示す定数の性質も備えている。一方、分配の量的な関係を端的に把握するためには、懸濁物をろ別した場合の各分画による放射性核種の捕集率、また各分画における放射性核種の分布割合を指標とすることができる。これらの値を表 4—9 に示す。

各分画における捕集率の和として、 $0.45\mu$  (MF—HA) 以上の粒径をもつ放射性懸濁物の捕集率を求めると、その時間的な変化は図 4—7 のようになる。 $^{60}\text{Co}$  の捕集率は 20 日間を通じて 1% 以下であり、ほとんどが  $0.45\mu$  以下の懸濁物、あるいはコロイド、イオン状として存在する。 $^{95}\text{Zr}$ 、 $^{106}\text{Ru}$ 、 $^{144}\text{Ce}$  の捕集率は時間とともに増大し、 $^{106}\text{Ru}$  を除けば平衡に達することが認められ、その間において、 $^{95}\text{Zr}$  のおよそ 19~30%、 $^{106}\text{Ru}$  の 3~23%、 $^{144}\text{Ce}$  の 14~28% が懸濁物とともに捕集される。表 4—6 に示したように、試料海水中の懸濁物が実験時間中に約 1% 減少しているにもかかわらず、捕集率が時間とともに増大するという事実は、懸濁物への吸着、濃縮が時間とともに進行することを示すもので、当然のことではあるが濃縮係数について得られた結果に一致する。他方、Greendale と Ballou<sup>22)</sup>、Freiling と Ballou<sup>23)</sup> は、海水中における放射性核種の物理的形態を可溶性、コロイド状、粒子状に分け、量的割合としてそれぞれ表 4—10、4—11 を示している。表 4—9 によれば、 $\text{Ru}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Zr}$  の 94~96% はコロイドよりも大きい粒子状で存在している。各区分における粒径が示されていないため的確な比較は困難であるが、MF—HA ( $0.45\mu$ ) を通るものを溶存性、通らないものを懸濁性とする海洋学上の便宜的な定義を適用できるものとすれば、本実験において粒子状で存在する割合は、上記の数値よりも 60% 以上も低い値を示している。表 4—10 によれば、核爆発実験時に生成された  $\text{Ru}$ 、 $\text{Zr}$  はそれぞれ 60~87%、34~66% が粒子状で存在するが、存在割合は核種の生成環境によって異なる。全体的にみると、核爆発時に多量の懸濁物をも生成しやすい環境では、溶存状態で存在

表 4-9 Millipore filter による放射性核種の捕集率

核 種	経 過 時 間		1 時 間	1 日		4 日		8 日		1 4 日		2 0 日	
	フ ィ ル タ ー	孔 径 (μ)	捕 集 率 (%)	分 画 捕 集 率 (%)	捕 集 率 (%)	分 画 捕 集 率 (%)	捕 集 率 (%)	分 画 捕 集 率 (%)	捕 集 率 (%)	分 画 捕 集 率 (%)	捕 集 率 (%)	分 画 捕 集 率 (%)	捕 集 率 (%)
$^{95}\text{Zr}$	MF-OS	10	18.47	93.60	18.21	94.73	17.53	90.93	20.18	86.61	26.19	85.04	23.67
	MF-SM	5	1.16	5.88	0.78	4.05	1.23	6.38	1.78	7.44	2.39	7.76	1.93
	MF-RA	1.2	0.045	0.23	0.15	0.80	0.19	0.97	0.98	4.22	1.64	5.27	1.42
	MF-HA	0.45	0.057	0.29	0.081	0.42	0.33	1.72	0.40	1.73	0.60	1.93	0.58
	フ ィ ル タ ー-放射能基準		19.73	100	19.22	100	19.28	100	23.34	100	30.82	100	27.60
$^{106}\text{Ru}$	MF-OS	10	1.60	6.288	5.82	69.65	8.77	8.146	15.36	88.63	18.53	92.38	2.117
	MF-SM	5	0.72	2.827	1.90	2.275	1.44	13.35	15.9	9.22	0.94	4.71	1.01
	MF-RA	1.2	0.14	5.41	0.42	50.6	0.39	3.58	0.16	0.93	0.32	1.57	0.49
	MF-HA	0.45	0.087	3.43	0.21	2.52	0.17	1.61	0.21	1.22	0.27	1.34	0.22
	フ ィ ル タ ー-放射能基準		2.55	100	8.35	100	10.76	100	17.23	100	20.06	100	2.289
$^{60}\text{Co}$	MF-OS	10	0.073	6.463	0.084	58.93	0.057	4.181	0.083	4.674	0.089	4.045	0.070
	MF-SM	5	0.023	1.994	0.024	1.706	0.038	2.789	0.043	2.407	0.063	2.866	0.037
	MF-RA	1.2	0.014	1.177	0.019	13.35	0.021	1.528	0.028	1.587	0.030	1.351	0.027
	MF-HA	0.45	0.005	4.35	0.015	1.066	0.021	1.560	0.024	1.332	0.038	1.738	0.030
	フ ィ ル タ ー-放射能基準		0.115	100	0.142	100	0.135	100	0.177	100	0.220	100	0.164
$^{144}\text{Ce}$	MF-OS	10	13.16	8.192	12.43	85.33	13.82	8.641	22.65	86.72	24.45	88.06	2.417
	MF-SM	5	1.67	10.37	1.10	7.54	1.20	7.48	2.16	8.29	2.15	7.73	2.16
	MF-RA	1.2	0.59	3.69	0.49	3.37	0.48	3.01	0.61	2.34	0.62	2.24	0.28
	MF-HA	0.45	0.65	4.02	0.55	3.76	0.50	3.10	0.69	2.65	0.55	1.97	0.14
	フ ィ ル タ ー-放射能基準		16.06	100	14.57	100	15.99	100	26.12	100	27.77	100	26.79

表 4-10 海水中における核分裂生成物の形態<sup>22)</sup>

元 素	割 合 (%)		
	イオン状	コロイド状	粒子状
Cs	70	7	23
I	90	8	2
Sr	87	3	10
Sb	73	15	12
Te	45	43	12
Mo	30	10	60
Ru	0	5	95
Ce	2	4	94
Zr	1	3	96
Y	0	4	96
Nb	0	0	100

表 4-11 海水中における核分裂生成物の形態<sup>23)</sup>

元 素	割 合 (%)			粒 子 状	
	溶 存 状 態			コロイド状	
<sup>89</sup> Sr	99*	—	—	11*	0* 4**
<sup>95</sup> Zr	3*	0-8**	42***	16*	38* 34-66**
<sup>95</sup> Nb	0*	0-8**	—	39*	45* 34-66**
<sup>99</sup> Mo	60*	26-68**	65***	6*	28* —
<sup>103</sup> Ru	—	—	—	25*	60* 82±5**
<sup>132</sup> Te	—	—	0***	18*	60* 64±9**
<sup>140</sup> Ba	99*	—	35***	1*	0* 5±1**
Rare earths	3*	3**	34***	14*	83* 67±3**
<sup>237</sup> U	4*	—	71***	11*	2* 46±5**
<sup>239</sup> Np	2*	—	50***	46*	47* 50-93**

\* 浅礁湖底爆発、 \*\* 中深度爆発、 \*\*\* 深深度爆発

する割合が小さい。Charritt と Harley<sup>24)</sup>によれば、Eniwetok における実験の際には、さんごのように起因するCa 化合物粒子への吸着、共沈の影響が大であったという。いずれにせよ放射性核種の物理的形態とそれらの量的な割合とは、共存する懸濁物の量、質に支配されることに留意しなければならない。

つぎに各分画における捕集量の分布を、全捕集量に対する割合として表わした結果を図4—8～4—11に示す。分画OSにおける分布率が最大で、粒度の小さい分画における分布率が次第に小さくなるのは、各核種について共通した傾向であり、また濃縮係数の変動傾向とも一致する。ここで興味ある事実、各分画における $^{60}\text{Co}$ 、 $^{106}\text{Ru}$ 、 $^{144}\text{Ce}$ の分布は、初期には互いにほぼ同じ状態を示すが、時間の経過とともに、 $^{60}\text{Co}$ の場合には初期の分布よりも均等化する方向に、 $^{106}\text{Ru}$ 、 $^{144}\text{Ce}$ の場合は、分布がより偏った方向に変化することである。すなわち、 $^{60}\text{Co}$ では、分画OSにおける分布率が減少、他の分画における分布率は増大し、それらの差はより小さくなる。他方、 $^{106}\text{Ru}$ 、 $^{144}\text{Ce}$ では分画OSにおける分布率が増大して90%にも達するのに対し、他の分画では10%以下に減少する。各分画における $^{95}\text{Zr}$ の初期の分布は、他の核種に比べて偏っており、分画OSにおける分布率は90%以上であるが、分布の時間的な変化は $^{60}\text{Co}$ と同様な経過を示す。核種によってこのような差異を生じる原因としては、懸濁物が各粒度において質的に異なり、懸濁物と核種との相互作用が、核種や懸濁物の質的相違にしがって異なるという以外に、懸濁物の粒度分布が時間的に大きく変動しなくとも、その質的内容が変化するという可能性が考えられる。明確に説明はし難いが、いずれにしても量的にも質的にも複雑な懸濁物と放射性核種との相互作用を把握する上で、興味ある事実であると思われる。

### 第3節 深海における放射性核種の物理的輸送

#### 3—1 はしがき

放射性廃棄物の隔離処分場として深海を選ぶ積極的な理由は、人間が運航や魚貝藻類の資源採取に海を利用しているのは主として表層から数百メートルであり、この部分における流動は激しいが、海洋の大部分を占める深海は鉛直的に、次に平面的に比較的安定であり、したがって放射性物質が漏出したとしても、深海から表層に移行する過程で、減衰とアイソトープ希釈との効果が期待できる、ということによるものである。したがってこの効果の程度が海洋投棄処分の可否に最も影響するのであるが、こうした効果を定量的かつ直接的に求めるための資料はなく、また実測も不可能であるから、資料を用い、理論的解析を行なってできるだけ合理的に推定することになる。しかし



現実には、深海における流動や混合拡散に関する資料はきわめて少なく、また時間的にも距離的にも規模の大きい輸送現象を正しく把握するための解析方法もないため、現象のモデル化による概略の推定が実際的な方法となる。本節ではまず輸送現象の合理的モデル化の基礎として、海洋の構造、深海水の流動、混合拡散などに関する知識をまとめ、次にこれらを基に、すでに提案されたいくつかのモデルとそれらによる試算結果とを検討して合理化を図り、新たなモデル化と若干の試算も行って、深海から海洋表層に移行する間の減衰と希釈との効果という問題を検討した。

### 3-2 深海における流動と混合とに関する基礎

#### 3-2-1 海洋の成層構造および深海水の流動<sup>1), 5), 40)~43)</sup>

##### 1) 成層構造

一般に海水の密度は深さとともに増加し、そのために海洋では全体としては鉛直的に安定性が高く、水温や塩分などの変化に応じていくつかの層が成層した状態にある。最上部の表層（混合層）では風浪や対流、移流などによる混合が盛んであり、温度や塩分も層内でほぼ一様であるが、大気との接触によって季節的には変動する。表層の厚さは海域や季節によって異なり、夏期の外洋では数十メートルであるが、冬期には200mにも及ぶ場合もある。表層の下には厚さ数百メートルの上層があり、3大洋の中央を占める巨大な水塊である中央水や赤道水の上層が、この層を形成している。上層においても表層における移流、対流、混合などの影響を受けるが、この影響は深さとともに減少し、温度、塩分の季節的な変動はきわめて少ない。表層、上層をあわせて対流圏と呼ぶ場合もあるが、その厚さは400~600mである。

一方、表層から上層にかけて水温が不連続にしかも急激に低下する層、すなわち第1の水温躍層（thermocline）がみられることが多い。躍層以深の上層の水温は表層におけるそれよりも急激に、しかし躍層におけるよりもゆるやかに、深さとともに減少する。

上層の下は中層であって、一般には塩分の極少層として特徴づけられている。したがって高緯度海域には上層とともにこの種の層は存在せず、表層から直接に深層へと移るが、北半球での場合は、極地方から流下する海水が潜流して生じた亜寒帯中層水がこの層を形成している。上層と中層の境界には、第2の水温躍層が存在することもあり、中層水では再び水温低下の割合は小さくなる。

海面から中層の大部までの深さは数百ないし千数百メートル程度であり、これらの層および海底直上の層を除いて海洋の大部分は深層によって占められている。深層水は比較的低温（1~4℃）でその密度は高いが、これは南極周辺と北大西洋北部との海域で生成されたのち、3大洋の深海域に移行したものと考えられている。中層から深層への変化は漸变的であるが、水温、塩分などの鉛

直分布における変曲点によって、およその境界を知ることができる。

深層の下、海底の直上は底層と呼ぶ。底層水の源も南極周辺と北大西洋西北部で生成された底層水であると考えられているが、一般に底層水と深層水との区別は、上記の海域以外では明瞭ではなく、深層に含めて呼ぶ場合も多い。しかし、海嶺によって区切られた独立海盆地や海溝の一部には、独自の底層水が存在する。

以上の成層構造については、表層、上層を対流圏とよぶのに対応して、中層以深は密度に応じた成層が顕著であるので、成層圏あるいは一般的に深海とも呼ばれる。成層圏は海洋のほとんどの部分を占めており、海底から表層への、また逆方向への放射性物質の輸送を考える上には、成層圏内の海水の運動の早さや規模、方向などが支配的な因子となる。図4—12には上述の成層構造を塩分、水温との関連のもとに示した。

## 2) 深海水の流動

海洋は鉛直的に比較的安定な成層を形成するとともに、それぞれの層はたがいに影響を及ぼしながらも、種々の動因によってほぼ独自に運動している。最も激しい運動状態にあるのは対流圏であって、その表層から上層にかけては、主として風成海流が種々の海流系(current system)を構成しており、対流圏の平面上で大規模に循環するとともに、対流圏の鉛直面内でも対流運動を行っている。たとえばメキシコ湾流(Gulf stream)や黒潮は最も大規模で永続的な海流であるが、これらは100~250 cm/sの流速をもち、種々の海域の海水を混合分散させながら、それぞれ毎秒約8千万トン、5千万トンもの海水を水平に輸送するとともに、他の海流につながって大きい環流を形成している。1954年のビキニ実験により放射能で汚染された海水は、9マイル/日の速度で西へ移動し、黒潮に接続したと報告されている。

主として、上層における海流の運動は激しく大規模であるが、その鉛直方向への影響は、深さとともに急激に減少し、通常は数百メートルの深さに及ぶのみである。温度や塩分で定まる海水の密度が深さとともに増大し、したがって運動量伝達に対する抵抗が大きくなるためであるが、特に安定度の高い水温躍層の役割が大きい。躍層は一般に高塩分水が潜流となって沈降したものといわれるが、成層の間に数十メートルの厚さの境界層を形成し、一様な密度をもってきわめて安定した状態で存在する。したがって一般的には、表層直下や上層と中層との間に形成される躍層を境界として、流動や混合の特性が不連続に相違する。表層や上層における流動については、比較的観測も容易で資料も多く、理論的解析も進んでいるが、大洋の大部分を占める成層圏海水の運動については、実態の把握、動因の理論的解析はともに不十分な段階にある。

古くは1925~1927年にかけて南大西洋における深層流の測定が行なわれ、2000 m層

で  $12\text{cm/s}$ 、 $3000\text{m}$  層で  $4.3\text{cm/s}$  の流速が観測されている<sup>1)</sup>。これらの結果には測定技術上の問題が含まれるとはいえ、深海の海水が静止状態にあるのではなく、かなりの動きを持つことが明らかにされた点で意義深い。最近になって、ようやく深海における観測技術が発達し、これに伴って深層流の測定法が新たに開発され、精度の高い直接測定が可能となった。しかしながら、流向の測定はいまだにきわめて困難である。1955年に Swallow<sup>44)</sup> は、超音波発信装置を用いた釣合浮子による流速測定法を開発し、大西洋の  $800\sim1000\text{m}$  層での流速を測定したが、平均値として  $5.7\text{cm/s}$  を得ている。1957年にはシブラタル沖合の  $1200\text{m}$  層で  $9.5\text{cm/s}$ 、 $1900\text{m}$  層で  $2.83\text{cm/s}$ 、 $1.61\text{cm/s}$ 、 $2900\text{m}$  層で  $0.8\text{cm/s}$  が観測されている。<sup>45)、46)</sup> また1955年に Wüst<sup>47)</sup> は、ブラジル沖の  $1000\sim4000\text{m}$  層で、特に勢力の強い流れを発見し、 $3500\text{m}$  層では  $17.4\text{cm/s}$  を観測している。1960年には Swallow と Worthington<sup>48)</sup> も、メキシコ湾流の深層  $2000\text{m}$  の深さで  $17\text{cm/s}$  の強い流れを測定している。水中カメラによる流速測定法も考案されているが、Laughton<sup>49)</sup> は  $3200\text{m}$  の海底上  $5\text{cm}$  の位置で  $5\text{cm/s}$  の流速を観測している。

一方、地衡流の成因、すなわち海洋における密度分布をもとに、深層流の流速を求める試みもなされている。Defant は大西洋全域にわたり、深度  $800\text{m}$  の中層と  $2000\text{m}$  の深層とでの流速・流向分布を推定している<sup>2)</sup> が、これによれば中層と深層とにおいては、一般に流向、流速ともに相違するが、 $2000\text{m}$  層の流速は比較的広い海域で  $3\text{cm/s}$  以下であり、 $10\text{cm/s}$  以上の流速を示す海域は主として西岸に寄っていることがわかる。表層海流にはいわゆる西岸強化の現象が見られるが、Defant による結果は、深層における同様な可能性を示すものであり、またブラジル沖やメキシコ湾の深層で測定された上記の強い流速は、その可能性を裏付けるものでもある。Wüst も大西洋の  $3500\text{m}$  以深の流速、流向分布を推定して Defant と同様な結果<sup>42)</sup> を得ており、また特定の海域については他にも同様な理論推定が行なわれている。

流速の直接測定、推定ともに、主として大西洋を対象としたものであって、しかも数少なく、日本近海はもちろん太平洋やインド洋における中層流や深層流の実態に関する調査研究は、さらに少ないようである。しかしこれらの大洋の中層水、深層水も流動していることは確かであり、Stommel<sup>50)</sup> は、深層水は3大洋深層の全域にわたって平面的に流動するとともに、上層水、表層水を交替し、ほぼ定常的な循環を続けているとしている。すなわち、いわゆる深層水の大循環説で、3大洋における深層水流動の概要、その動因を定性的に説明しているが、理論のみならず観測上の根拠もあって注目すべき学説とされている。彼は深層水の溶存酸素と密度との分布を解析し、北大西洋北西部および南極大陸周辺（特に大西洋側）の海水は、いったん大規模に沈降したのちに次第に

上昇流を伴いつつ全世界の深層を循環するものと考えた。その状態を図4—13<sup>51)</sup>に示す。この場合、回転する地球上では上昇する流れは必ず極に向う運動を伴わなければならない、北大西洋の大部分では極方向の深層流が卓越する。一方、連続の条件および地球の自転によって逆向きの、つまり赤道へ向う激しい流れが西岸に強化され、両極からのこのような流れは南アメリカ西南岸で合流したのち、希望峯からインド洋に入り、さらにオーストラリア南岸で南極深層水と混合しつつニュージーランド近海を通して大平洋にも流入している。大平洋では赤道近傍を東に向う流れと西岸に分布する規模の大きい海谷や海溝にそって北上する流れとに分かれ、後者は北上の過程で東岸へも向っている。赤道を東へ向う深層流については、表層の赤道海流とは逆方向の強い流れ、すなわち、いわゆる赤道潜流の存在が確認されているが、これが深層水大循環に由来するものかどうかは明らかではない<sup>1)</sup>。図4—13によれば、日本近海には北上する深層水とともに南下する深層水も存在し、局部的な循環流あるいは上昇流が生じる可能性が示されている。北極深層水が大平洋に南下することは困難であって、北極性の海水としては、亜北極中層水が中北部海域に発達するのみである。日本近海では親潮潜流がこれにあたる<sup>43)</sup>。

以上の説によれば、大平洋深層水はその生成海域から最も速く、したがって大平洋深層水のうちで最も古いとともにそその運動もより緩速であると推定される。流動に関する資料はないが、大平洋深層水の溶存酸素は一般に他大洋の $1/2$ 以下であり、また溶存酸素の最も少ない海水がペルー沖合の底層にあることは、Stommelの理論の根拠となっている。またこの説によれば、深層水の流動についても西岸強化が起こりうるが、この現象は前述したようにSwallowとWorthingtonとの直接測定によって確認されており、また実験的にも支持されている<sup>1)</sup>。さらにStommelはこれらの流速資料に基づいて大西洋西岸深層水の輸送量を $2 \times 10^{15} \text{ m}^3/\text{年}$ と推定し、大洋の総体積が約 $1.4 \times 10^{18} \text{ m}^3$ であることから全深層水の更新時間は約700年であるとした。更新は成層圏から対流圏への海水の上昇によって行なわれることになるが、その上昇速度は約5 m/年(1.5 cm/d)と計算されている。この速度はきわめて小さく実測不可能な値であるが、平均値として採用可能なものであるとすれば、対流圏の深さを1000 mと仮定して、2000 mの深層水が上昇流によって対流圏に運搬されるに要する時間は200年となる。

しかし、海洋のある部分においてはさらに急速な更新が行なわれる可能性もある。大平洋について例をとるならば、カリフォルニア沖の上昇流やペルー沖の湧昇、紀州沖の冷水塊などであり、10～80 m/minもの上昇速度をもつ。前2者は卓越風が沿岸表層水を沖に運ぶために生じ、対流圏内、しかも200～300 m以浅の層での上下混合現象であると考えられているが、こうした湧昇流がさらに深い層の海水の上昇を加速することは容易に推察できる。冷水塊も一種の湧昇であるが、

この成因はいまだに明確には説明されていない。

### 3-2-2 深海における混合と拡散

#### 1) 鉛直混合

海洋の表面では卓越風によって剪断応力が作用し、そのエネルギーによって波浪や移流が生じているが、波浪が破碎する場合にはそのエネルギーは種々の規模（スケール）の乱れ（渦動）に転換され、移流のエネルギーは渦動粘性によって下層へ伝達されて新たな流動やさらに小規模な渦動のエネルギーとなっている。波浪による渦動の規模は比較的小さく、したがって影響する深さも比較的小さいが、渦動粘性の作用する深さはエクマンの理論に従えば、いわゆる摩擦深度であり、通常外洋では50～200 mまでである。

このように表層の渦動は深さとともに急激に減衰するが、これは鉛直安定度の増加によるところが大きい。深さ方向への水温の低下、したがって密度の増加は、鉛直水柱のポテンシャルエネルギーを大にするから、渦動のエネルギー消費率も大きくなる。特に温度躍層では水温の鉛直勾配が大きく、安定度が高い（図4-14<sup>52)</sup>）ので、鉛直の渦動は減衰しやすい。しかし海洋学の理論によれば、安定度の大きい成層でも渦動は完全に消滅することなく、小規模ながら存在すると推定されている<sup>42)</sup>。流水の中で渦動が発生し、それが粘性のために抑圧されて消滅する条件は、4-4式で

$$\frac{gE}{(\frac{\partial u}{\partial z})^2} = Ri > \frac{\mu}{D} = r \quad (4-4)$$

示される。RiはRichardson数、Eは鉛直安定度、Dは渦動拡散係数、 $\mu$ は渦動粘性係数で、安定な成層では理論的に $r > 1$ とみなされる。ところで温度躍層のような安定な成層では鉛直安定度Eは大きい、流速の鉛直勾配 $(\partial u / \partial z)$ も大きいのが普通であり、上記の条件は常に成立するとは限らず、こうした場合には渦動が消滅することなく維持される。

さて、深海の大部分を占める中層や深層は、安定度の高い躍層によって対流圏から分離されてほぼ独自に運動している。したがって中層や深層の渦動は、表層に由来するものではなく、層内や層間の流速勾配、すなわちレイノルズ応力によって、また海底面との摩擦によって生じるものと推定される。中層や深層も比較的安定に成層しているが、鉛直安定度は、図4-14に示すように躍層におけるよりも小さく、深さ方向にほぼ一定である。したがって流速の勾配が求まれば、4-4式に基いて、渦動の有無や渦動の相対的な強度をある程度推定することもできるが、一般に観測が困難で資料もなく、こうした観点からの論議は見当らない。ただ一般にいて、流速が小さい層では

その鉛直勾配も小さく、したがって渦動も存在しにくいといえる。また中層や深層の安定度は躍層におけるよりも小さいから、同じ流速勾配のもとでは躍層よりも中層や深層において、渦動がより存在しやすいといえる。特に海底面に接する底層では、こうした現象の可能性がある。

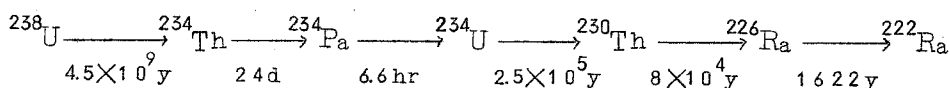
渦動の発生機構や挙動の定性的な問題はさておき、渦動による鉛直混合の効果を定量的に論議するには、鉛直渦動拡散係数（以下鉛直拡散係数）の大きさを知らなければならない。表層における拡散係数は、従来から塩分や水温の鉛直分布をもとに求められているが、深海における鉛直拡散係数の測定は、核実験による核分裂生成物や Ra などの鉛直分布に Fick の法則による輸送の機構を適用するもので、比較的歴史が新しく、測定例も少ない。

比較的表に近い層における鉛直拡散係数については、たとえば Sverdrup<sup>41)</sup> は、黒潮海域において表面から 200 m の間で  $30 \sim 80 \text{ cm}^2/\text{s}$  であると報告し、同じ海域について須田<sup>55)</sup> は表面から 400 m 層に対して  $7 \sim 90 \text{ cm}^2/\text{s}$  を与えている。また三好<sup>54)</sup> はビキニ核実験後の汚染調査による資料を用い、北太平洋熱帯海域の表面から 1000 m 層までの値として、 $5 \sim 100 \text{ cm}^2/\text{s}$  を得ている。中層、深層における鉛直拡散係数については、三宅、猿橋<sup>55)</sup> は北太平洋西部海域における  $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{137}\text{Cs}$  の鉛直分布から、深さ 200 m と 4000 m との間の平均値として  $200 \text{ cm}^2/\text{s}$  を求めている。海中核爆発実験により生じた  $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{137}\text{Cs}$  が、深さ 200 m にわたって急速に水平方向に広がったのち鉛直方向に拡散したと仮定し、面源の一次元一方拡散を表わす式によって鉛直分布を解析したものであるが、初期境界条件のとりかたから判断して、比較的簡略な解析方法であるといえる。Ozmidov と Popov<sup>56)</sup> は北大西洋における  $^{90}\text{Sr}$  の分布から鉛直拡散係数を求め、平均値として  $30 \text{ cm}^2/\text{s}$  を示している。大西洋中の  $^{90}\text{Sr}$  は Fallout に由来するものであるが、彼等は、1954 年のビキニ核爆発実験後一定の割合で表面海水に降下し、混合のみによって鉛直輸送されるが、海底では物質輸送がない、という条件のもとで拡散方程式を解き、実際の分布と対照して拡散係数を求めている。理論解によれば、大西洋表面海水中の  $^{90}\text{Sr}$  濃度は時間の平方根に比例して増大するが、実測による変化の状態もよくこれに一致しており、初期境界条件の厳密さからみても推定の精度は高いと思われる。また Belyaev<sup>57)</sup> は、黒海の表面では時間に比例した割合で、 $^{90}\text{Sr}$  が降下し、位置的に規模が変化する鉛直混合と鉛直流動によって輸送されるとともに、その過程で放射性崩壊する。さらに海底では物質輸送がない、という多くの条件のもとに、電子計算機によって理論式を実際分布にあてはめて鉛直拡散係数を求めている。この場合、鉛直流速は水温と塩分との分布から同様な手法によって別に算出している。その結果、表面では  $200 \text{ cm}^2/\text{s}$ 、100 m 付近で極小値  $40 \text{ cm}^2/\text{s}$  に減少し、300 ~ 400 m で極大値  $250 \text{ cm}^2/\text{s}$  に増大するが、以後は、2000 m の底部に向ってほぼ一様に減少するとしている。さらに Belyaev<sup>58)</sup> は、大西洋に

おける  $^{90}\text{Sr}$  の分布に対しても上述とほぼ同様な方法を適用し、鉛直拡散係数および鉛直流速を算出している。ただし境界条件の1つである表面濃度は時間の函数であるとし、観測値を適用して解析している。その結果は図4—15にも示すが、鉛直拡散係数は1000~2000 m層、10000 m層で極小となり、それぞれ  $5\sim 10\text{cm}^2/\text{s}$ 、 $50\text{cm}^2/\text{s}$ 、6000 m、20000 m層では極大が存在し、それぞれ  $2000\text{cm}^2/\text{s}$ 、 $1500\text{cm}^2/\text{s}$  となっている。二つの極小が躍層の影響によるものであるのなら、この結果は海洋の成層構造から判断される渦動の分布のおよその様体をとらえているものとして興味深い。黒海における例もあわせ、彼等による解析結果は、理論的基礎の上では三宅、猿橋、Ozmidov、Povop によるものに優るものと推定される。

一方、水温と塩分との分布から求められた鉛直流速は、10000 m以深では上向きに  $0\sim 2\times 10^{-4}\text{cm}/\text{s}$  であり、平均値として  $2\times 10^{-4}\times \frac{1}{3}\text{cm}/\text{s}$  をとると20m/年となる。Stommel が求めた上昇流速に比べると4倍の値であるが、5m/年は全大洋における平均流速であり、深海水の大循環がStommelの理論に従うものであれば、海水の沈降海域を近くにもつ大西洋において上昇流が優勢なはずであるから、大西洋における上昇流速が大きいという結果は矛盾ではない。しかしながら、いま大西洋と太平洋+インド洋との面積占有率をそれぞれ30%、70%とすると、太平洋とインド洋とにおける平均的な上昇流速は-1.4m/年となり、計算上では太平洋とインド洋において、海水の沈降が生じていることになる。この結果は現在の海洋学の知識とは相反するものであり、したがってBelyaevらとStommelとの結果を平均的な値としてみる以上は、前者が過大であるか、後者が過小であるかのいずれかであるといえる。

つぎにKoczy<sup>59), 60)</sup>は、 $R_a$ および他の溶存成分の鉛直分布をもとに鉛直拡散係数を推定している。 $R_a$ は下記のような崩壊系列によって生じるが、海水中の $R_a$ の量は海水中のThとの放射平衡値よりも10倍程度多く、一方底質表層中ではThとの放射平衡値よりも $R_a$ が少ない。



彼は4価のThが水酸化物を形成して底質中では吸着性が高くなるのに対し、 $R_a$ はイオン状で存在し拡散によって海水中へ移行するものと考えた。そして底質から $R_a$ が供給される割合は放射性崩壊の割合と釣り合い、その結果定常分布が形成されていると仮定し、一次元拡散式によって実際分布を解析して鉛直拡散係数を求めている。その結果、これは表面混合層では  $50\sim 500\text{cm}^2/\text{s}$  の値をもつが、深さとともに減少し、10000 m層で極小値  $10^{-2}\text{cm}^2/\text{s}$  となる。この層は上下層の流向が逆転する層に当り、流動がないものと推定している。これ以深では再度増加し、約50000 mの

底層で極大値  $3 \sim 30 \text{ cm}^2/\text{s}$  に達する。海底直上での鉛直拡散係数は、 $\text{O}_2$ 、P、Si などの底質によって吸収消費される物質の分布をもとに推定できるが、 $\text{O}_2$ 、Si の分布に基づく場合、海底直上  $0 \sim 20$ 、 $50 \text{ m}$  の摩擦層 (friction layer) では、渦動拡散係数は分子拡散のオーダーにまで減少して、 $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$  になるという。この値の算出過程は明示されていないが、この値が妥当なものであるとすれば、海底直上には厚さ数十 m の層流状態の境界層が発達していることになる。さらに彼は、大西洋の  $750 \sim 1750 \text{ m}$  層での上昇流速を  $0.5 \sim 2 \text{ m/年}$  と推定しているが、Belyaev による値に比べると  $1/10$  以下である。

以上の例においては、海洋における鉛直拡散輸送の解析の基礎として、微視的な運動量輸送あるいは分子拡散との相似を仮定している。現実の混合輸送現象には、後述するように渦動のスケールが関連する場合が多いが、深海は比較的安定に成層しており、しかも水平延長に比べて鉛直の規模はきわめて小さく、渦動のスケールが制限される状態にあることを考慮すれば、分子拡散輸送との相似の仮定のもとに Fick の法則を適用することには大きな問題はないと思われる。

## 2) 水平混合

波浪や卓越風による剪断応力が表層における鉛直混合の原因となっているように、波浪や横剪断応力 (latelal shering stress) によって水平混合も生じる。横剪断応力は鉛直面内に水平に作用し、流向と直角の方向に流速の水平勾配を生じるものであるが、その過程で渦動粘性によって水平横方向に運動量を輸送するとともに、渦動拡散によって物質も輸送する。海洋の表層は水平方向の延長が大きく、水平方向には高いエネルギー状態で連続しているので、水平渦動拡散の原因となる渦動のスケールも大きく、かつその消長もはげしい。水平渦動には、直径数十 m、数百 m の比較的小スケールのものから、直径  $5 \text{ km}$  程度の小型渦動、直径  $30 \text{ km}$  程度の中型渦動、直径  $150 \text{ km}$  にも達し、 $1000 \text{ m}$  層あるいはそれ以深までの水温分布に影響するほどの大型渦動も存在するが、特に中型、小型はきわめて多く、統計的な取扱いも可能である<sup>43)</sup> という。これらは成因からして frictionally-driven eddy、shear-zone eddy といわれている。

このように海洋には種々のスケールの水平渦動が存在し、水平拡散輸送の過程は渦動のスケールによって大きい影響を受ける。すなわち、放射性物質を含め、物質が海水中に移行すると、初期には小規模なクラウド (物質集団) を形成し、そのクラウドと同等あるいはそれ以下のスケールの渦動によって混合され、拡散する。一般的にいて、クラウドより大きいスケールの渦動はクラウド全体を変位させるのみで、混合拡散には影響しない。しかしクラウドが広がり始めると、最初は混合拡散に無関係であった大きなスケールの渦動が、クラウドの混合、拡散に関与し始め、こうした過程の進行に伴って次第に影響する渦動のスケールが大きくなっていく。したがってまた、物質



の混合拡散性 (eddy diffusivity) は、拡散の場における渦動のエネルギーおよびスケールの分布に関係するが、その様体については現在のところおよそ次のようなことが知られている。

すなわち、最も大きい渦動が外部からのエネルギーによって動かされ、これからさらに小スケールの渦動が連続的に生じるとともに、それらの間に統計的な平衡が達成されているような homogeneous な渦動の場では、物質の拡散性は Kolmogoroff<sup>61)</sup> および von weizsäcker<sup>62)</sup>、Heisenberg<sup>63)</sup> の理論によってつぎのように表わされる。

$$D = E \ell^{4/3} \quad (\text{cm}^2/\text{s}) \quad (4-5)$$

D は拡散性のパラメーター、 $\ell$  は長さのパラメーター、E は渦動の場のエネルギー密度に関連した定数である。上式はいわゆる  $4/3$  乗則といわれるものであり、Richardson と Stommel<sup>64)</sup>、井上<sup>65)</sup>、Ozmidov<sup>66)</sup> らは上式が成立することを確かめ、海洋の表層においては  $E = 0.01$  を求めている。

つぎに小さいスケールの渦動に直接エネルギーが与えられることがあれば、大きいスケールの渦動のもつエネルギーの割合が少なくなるとともに、比較的小スケールの渦動の割合が増加し、拡散性は長さのパラメーターの  $4/3$  乗以下の割合で増加する。Sverdrup<sup>41)</sup> は、拡散性のパラメーターは次式のようにほぼ長さのパラメーターに比例することを指摘した。

$$D = P \ell \quad (\text{cm}^2/\text{s}) \quad (4-6)$$

また Joseph と Sendner<sup>67)</sup> は、海洋の表層においてこれを確認するとともに、拡散速度 (diffusion velocity) P の値として 1.5、1.3 cm/s などを得ている。

また、拡散の場における最大のスケールの渦動が、観測のスケール (クラウドの大きさ) よりも小さいか、あるいはより小さいスケールの渦動が外部からのエネルギーによって発生しており、最大スケールの渦動が無視できる場合には、拡散性を一定と考えることができる。ただし、渦動のスケールには依存しないという意味であって、時間、位置、方向には必ずしも無関係ではない。つまり unhomogeneous で unisotropic となる可能性はある。いずれにしても、こうした場合の拡散輸送ベクトルは、Fick の法則によって表わされ、拡散性は渦動拡散係数の大小によって示される。その値は、観測のスケールが比較的制限されるために海域によって異なるが、一般に表層では  $10^4 \sim 10^9 \text{ cm}^2/\text{s}$  であると報告されている。

海洋の表層における水平混合については、以上のように理論的にもまた実測によっても研究が進められているが、深海における水平混合については現在のところほとんど知識がないといつてよい。しかし、先に示したように数少ない観測結果ではあるが、深海における鉛直混合の度合いが、表層に

比べて極端に小さいものではないことが明らかにされており、したがってまた、表層に比べれば規模は小さいとしても、深海において水平混合は存在すると考えられる。さらに、深海は鉛直的には安定に成層しているが、水平混合は重力の方向と直角な方向に起こるものであり、鉛直安定度の大きいところでもその影響を受けにくく、したがって鉛直混合よりは規模の大きい水平混合が行なわれると推定される。Revelleら<sup>4)</sup>によれば、躍層中に投入された放射性核種は、厚さ数メートルの層をなして数百km<sup>2</sup>の範囲に拡散したが、この事実は安定度の高い躍層においても、大きい規模の水平混合が行なわれることを示すものとして興味深い。深海においても鉛直軸をもった水平渦動が存在するとすれば、それは横剪断応力に基づくものであり、表層における水平渦動とは本質的には異なるから、渦動拡散の定量的な取り扱いも表層におけるのと同様に行なうことができる。しかし、渦動による拡散性や渦動拡散係数についての知識は皆無であり、また観測によってこれらを知ることもきわめて困難である。

### 3) 深海水の滞留時間

深海の限られた部分における物質の輸送現象を推定するには、その部分における渦動や混合拡散性を把握しなければならないが、一方、海洋を一つの循環混合系とみなして深海水の滞留時間、交換時間を知ることができれば、深海における物質の輸送に対する流動や混合の総合的な影響をある程度推定することができる。すでに述べたように、Stommel は、海洋大循環理論と深層流速の直接測定値とに基づいて、深層水の平均滞留時間を700年と推定しているが、他方、海洋における<sup>14</sup>Cや<sup>3</sup>Hの部分をもとに、滞留時間や交換時間を求める方法も試みられている。

<sup>14</sup>Cや<sup>3</sup>Hは宇宙線の作用によって大気中で生成され、<sup>14</sup>CO<sub>2</sub>、<sup>3</sup>H<sub>2</sub>Oの形で海洋の表層から深海へ定期的に移行するが、放射性崩壊(半減期5560年)により、移行に要した時間に応じて海水中の濃度が減少し、したがってこれらの濃度分布をもとに海水の混合、交換の速度を推定することができる。Craig<sup>68)</sup>は、海洋中の<sup>14</sup>Cの交換が、表層混合層と深海との間で行なわれる(two-box model)場合、および表面混合層と中間層、中間層と深海、表面混合層と深海との間で行なわれる(three-box model)場合について、それぞれの区分間の海水の交換時間を求めているが、後者のmodelに従えば、混合層と中間層との間の交換時間は1500~2000年、混合層と深海との間の直接の交換時間は1200~2400年であり、いずれの径路においてもきわめて長年月を要することになる。two-box modelについてはさらにArnoldとAnderson<sup>69)</sup>の研究があるが、Broecker他<sup>70)</sup>は、大洋を北極海、南極海、大西洋、太平洋+インド洋に、さらに後者の2大洋を表層水と深層水とに分け、それぞれの区分における海水の交換を海洋大循環の理論にしたがって仮定し、多くの資料を詳細に検討したのち各区分における滞留時間を算出してい

る。彼等の結果によれば、インド洋と太平洋とを合わせた深海水の平均滞留時間は1,300年であって最も長く、北大西洋深海水の2倍強である。北極海と南極海とにおける滞留時間はそれぞれ45年、100年で短い、全大洋の平均的な値と Stommel によって得られた値とはほぼ一致するようであり、これらの値はいずれも現時点では、深海水の流動と混合とに関する有用な資料であるといえる。南太平洋深海水の滞留時間については、Ferguson<sup>71)</sup> も約1,000年の値を求めている。 $^{14}\text{C}$ の他に $^3\text{H}$  (半減期12年)の分布から同様な推定を行なう方法も検討されており<sup>72)</sup>、 $^{14}\text{C}$ や $^3\text{H}$ と同様に宇宙線作用によって生じる $^{32}\text{Si}$  (半減期710)の利用も最近注目されている。

### 3-3 深海底から表層への物理的輸送に関する試算方式

本小節では、深海底へ投棄処分された放射性物質が水産生物の主な環境である放流圏へ、さらには表層へと移行する速度や量的な割合について、まず従来の研究成果をまとめて考察するとともに、深海水の流動や混合に関する資料や考察の結果に基づいて、新たな試算を行なう。

#### 3-3-1 従来の研究

深海底への投棄処分を実際規模で実施するに先立って、試験的な投棄を行なう必要があるが、その安全性に関して、National Academy of Science<sup>73)</sup> は1956年にきわめて簡単な混合モデルに基づく推算法を示している。すなわち、中緯度の深海底に投棄した使用済核燃料中の放射性核種は10年後に海洋の表面に達するが、そのときには厚さ2km、直径70kmの範囲に分散しているとする。このモデルによれば、年に10回、総量1MCiの $^{90}\text{Sr}$ を投棄しても、表面混合層の濃度は $10^{-5}\mu\text{Ci}/\text{l}$ 、あるいは $0.025\mu\text{Ci}/\text{kg of Ca}$ 以下となる。1957年にはCraig<sup>74)</sup>が、深海水の平均滞留時間を300年とし、100日冷却後のF.P.を年に1,000tだけを投棄する場合について、表面と海底とにおける平衡濃度を算出している。混合層における全放射能は自然の $^{40}\text{K}$ の放射エネルギーと同程度であり、 $^{90}\text{Sr}$ は $6.5 \times 10^{-5}\mu\text{Ci}/\text{l}$ あるいは $0.16\mu\text{Ci}/\text{Kg of Ca}$ となる。この2つの試算例はいずれも安全側の推定であると述べられているが、深海における流動や混合拡散、特に後者についての資料が不足であるため、試算の根拠および理論的基礎の点ではなおまだ不十分なものであった。

1958年、Koczy<sup>59)</sup>は、前項で述べられたように、 $R_a$ の鉛直分布から鉛直拡散係数を求めるとともに、これを用いて3次元の点源拡散式により、21回の投棄を行なう場合の $^{90}\text{Sr}$ の混合輸送を論じた。すなわち彼は、鉛直拡散係数の分布から海洋を上、中、深の3層のhomogeneous layerに分け、海底の点状汚染物の拡散が4-7式で表わされるとして、まず深層上部における濃

度変化を求めた。

$$C = \frac{2Q_0}{D_r (4t)^{3/2} D_z^{1/2}} \exp \left\{ -\frac{1}{4t} \left( \frac{r^2}{D_r} + \frac{z^2}{D_z} \right) - \lambda t \right\} \quad (4-7)$$

いま、下層の鉛直拡散係数を $D_z$ を $8\text{cm}^2/\text{s}$ 、水平拡散係数 $D_r$ を $2000\text{cm}^2/\text{s}$ 、 $^{90}\text{Sr}$ の崩壊速度定数 $\lambda$ を $8 \times 10^{-10} 1/\text{s}$ 、深層の厚さ $z$ を $3,000\text{m}$ とすると、この層の上部の最大濃度は25年後に $10^{-20} \times Q_0$ となる。 $Q_0$ は投棄量である。約 $600\text{m}$ の厚さの中層においては、 $R_a$ の分布から求めた鉛直拡散係数はきわめて小さくなるので、この層においては対流による輸送が支配的と考えて、上昇流速を $3\text{m}/\text{年}$ とすると、中層上部においては濃度はさらに $1/100$ に減少する。したがって、彼は上層における濃度を $10^{-20} \times Q_0$ にとれば、これは絶対最大値であると考え、この結果から $10^3\text{Mc}$ を投棄できると推定している。Koczyの解析法では、点源からの $2\pi$ 方向の拡散現象を単に $4\pi$ 方向の拡散の2倍として取り扱っているという理論上の問題もあるが、これを概略推定法として認めるとすれば、得られる結果は特に拡散係数の大きさに依存する。

ついで1960年にPrichard<sup>75)</sup>は、北大西洋 $4,000\text{m}$ の深海への投棄を仮定し、海洋大循環の理論をとり入れたモデルに基づいて表層への定常的な輸送を解析するとともに、投棄処分行為による汚染に対して割当てられる海水の最大許容濃度 (partial maximum permissible concentration、ppc) を算定し、これを越えないような投棄量を求めている。彼は、1年間に投棄される全放射性物質を瞬間点源とし、同時にこれは海底直上 $5\text{m}$ の厚さの層内に均等拡散すると仮定した。汚染された $5\text{m}$ 厚さの層は年に $5\text{m}$ 上昇し、もとの位置は新たに汚染された層によって占めるが、各層間の交換は生じないとする。しかし、このような鉛直方向への緩慢な対流移動の間に水平拡散が起り、汚染層の上昇とともに汚染濃度は減少する。Prichardは、水平混合による拡散性は4-6式のように拡散のスケールに比例するとし、円柱座標で表わした拡散の基礎式から出発して、瞬間鉛直線源の拡散を次式のように求めている。

$$C = \frac{M}{2\pi d P^2 t^2} \exp \left( -\frac{r^2}{2P^2 t^2} \right) \quad (4-8)$$

いま、深海の水平混合にもこの式が適用できるとして、拡散速度 $P$ を表層における値の $1/10 \sim 1/100$ 、すなわち $2 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-4} \text{m}/\text{s}$ にとれば、汚染が北大西洋全域に水平にひろがるには $40 \sim 400$ 年かかることになる。これは、汚染層が $4000\text{m}$ の深さから $1000\text{m}$ の対流圏底部にまで上昇するに要する年月 $600$ 年よりは幾分短い。

以上のモデルに従えば、投棄の $600$ 年後には、放射性物質は $3 \times 10^{13} \text{m}^2$ の水平面積を有する厚さ $5\text{m}$ の層に分離されてしまうが、Prichardはさらに北大西洋をclosed systemと考え、

1000 m以深に移動した汚染海水は高緯度海域で沈降して深層水にもどり、新たな汚染層を形成するとした。こうした循環の過程で予想される地球化学的な除去を無視すれば、放射性崩壊によって定常状態に達したときの深さ  $h$  における濃度は、4-9式で求められる。

$$c(h) = \frac{M}{dA} \left\{ e^{-\lambda t_1} + \sum_{n=1}^{\infty} e^{-n\lambda(t_1 + t_2)} \right\} \quad (4-9)$$

彼は  $^{90}\text{Sr}$  に対するppcを  $10^{-9} \mu\text{Ci}/\text{ml}$ 、崩壊速度定数を  $\lambda = 2.5 \times 10^{-2}/\text{y}$ 、毎年新たに形成される汚染層の厚さを  $d = 5 \text{ m}$ 、放射性物質が一様に分散する広さを  $A = 3 \times 10^{13} \text{ m}^2$ 、ある年に投棄された放射性物質が、深さ  $h = 3000 \text{ m}$ まで鉛直に対流上昇するのに要する時間を  $t_1 = 600$  年、底層から表層、表層から深層へ鉛直循環するに要する時間を  $t_2 = 800$  年として、深さ1000 mでppcを上まわらないような許容投棄量  $M = 5 \times 10^{11} \text{ Ci}/\text{年}$ を求めた。さらに、底層1000 mで急速な混合が生じていると仮定した場合には、 $M = 8 \times 10^9 \text{ Ci}/\text{年}$ を求めている。この値は、Koczyによって求められた値にほぼ等しい。

Prichardによる試算においては、年間に投棄された放射性物質が5 mの一様な汚染層を形成し、しかもこれが上下の混合なく年に5 m上昇するというモデル化の方法の最大の特徴がある。しかし、もしこの方法によって過大推定の危険性があるとすれば、おそらく上記のモデルの仮定に起因することになる。すでに述べたように、Belyaevらの資料によれば、約20 m/年の上昇流速が推定されることに注目せねばならず、さらにまた現在の知識では、鉛直方向の混合を無視することもできないであろう。

わが国では猿橋<sup>(76), (77)</sup>が、全世界の原子力エネルギー利用によって直線的に増加する放射性廃棄物中の  $^{90}\text{Sr}$  の1%を、現在から100年後まで、毎年平均深度4000 mの海洋に一様に投棄した場合の表層の汚染濃度を、容器が投棄と同時に破壊する場合、破壊が確率的に生じ、容器の半減期が定義できる場合について算出している。解析の方法は、一次元の一方向の瞬間面源の拡散式に、年々の投棄量の増加分の補正として  $(1 + \alpha t) e^{-\lambda T}$ 、さらに、また容器の確率的な破壊による漏洩の遅れを補正するため、 $(1 - e^{-\lambda' T})$  を乗じた形の式に基づいている。 $\lambda$  は  $^{90}\text{Sr}$  の壊変速度定数、 $\lambda'$  は容器の破壊速度定数であり、 $\alpha$  は廃棄物の増加率、 $T$  は  $(100 - t)$  と定義している。これらの式によれば、100年後の  $^{90}\text{Sr}$  の投棄量を  $7 \times 10^2 \text{ MCi}/\text{y}$ 、面積密度にして  $200 \mu\text{Ci}/\text{m}^2/\text{y}$  とすると、鉛直拡散係数が  $10 \text{ cm}^2/\text{s}$ 、 $200 \text{ cm}^2/\text{s}$  の場合の表層の濃度は、それぞれ  $99 \mu\text{Ci}/\text{l}$ 、 $844 \mu\text{Ci}/\text{l}$  であり、容器の半減期が28年程度であると、これらの値は約  $1/2$  になる。しかし、上記のような投棄方法によるかぎり、海底における境界条件としては、海底の汚染の面積密度、あるいは海底からの拡散束(Flux)が時間的に変化することを考慮しなければなら

ず、こうした場合には異なった形式の解が得られる。したがって瞬間面源の拡散式に補正を施すという猿橋の解析法は、便宜的なものであって理論的な根拠は十分ではない。

さらに最近、猿橋ほかは、一点へ投棄した廃棄物の鉛直方向への拡散と、水平方向への拡散とを重ね合わせ、投棄量や破壊の条件は上述したものとほぼ同様なものを採用して試算を行なっているが、流動と混合とのモデルの詳細について筆者は未知である。

以上の諸例は、放射性廃棄物の最終処分場としての深海の適性と、廃棄物に対するその包蔵あるいは希釈能力を、1つの大洋あるいは全大洋という広い見地から検討したものであるといえる。しかしながら、深海底へ投棄された放射性物質が、最終的には1大洋全域から全大洋に移行することは否定できないが、このような大きい規模の移行を把握するには、その機構上からしてもあまりにも複雑であり、モデル化するのにはわれわれの知識が不足であるともいえる。

実際には、一つの大洋の広さからみればきわめて小さい範囲の深海域が投棄場として選ばれるわけであり、したがってまた問題とする汚染の影響の範囲も、その特定の深海域と物理的、生物的に密接につながる比較的狭い領域に限定し、その領域内で安全性が確保できるような投棄方法を採用するのが、より实际的であるという考え方も成り立つのである。投棄場を大陸棚のように深度の小さいところを選ぶ場合には、このような考えに基づく規制方法がとくに重要視される。

北アメリカ大西洋岸ですでに数万キュリー<sup>78)</sup>の放射性廃棄物の投棄が行なわれていることは第1章で述べたが、大西洋沿岸における投棄の規制に関してCarritt他<sup>78)</sup>は、1959年のNAS-RRCの報告書で次のような小規模なモデルの採用を提案している。すなわち、10 km×10 kmの規模の投棄場を考え、廃棄物は投棄場の中心に連続的に投棄されるとし、投棄場の境界でppcを越えないように投棄量を制限するというものである。永平混合による拡散性が(4-6)式のように拡散のスケールに比例する場合、連続点源からの水平拡散の式から流軸上の最大濃度は(4-10)式で与えられる。

$$c(x) = \frac{Q}{2\sqrt{2\pi dPx}} \left\{ 1 + \operatorname{erf}\left(\frac{u}{\sqrt{2}P}\right) \right\} \quad (4-10)$$

ここで、底層流速 $u$ を5 cm/s、混合層厚 $d$ を10 m、拡散速度 $P$ を2 cm/s、中心から5 kmの境界で $^{90}\text{Sr}$ に対する最大許容濃度を $2 \times 10^{-8} \mu\text{Ci/ml}$ とすると、許容投棄量は(正確には許容漏出速度) $Q_a$ は315 Ci/yとなり、すでに述べたモデルによる結果に比べるときわめて小さな値である。このような規制方法は、表層において放射性廃棄物を放出する場合の規制方法と本質的に異ならないが、これを投棄場の直上において適用すれば、投棄場表層の境界においてはさらに高い安全性が確保されているわけである。しかし、投棄場の水深が大きくなるにつれ、実際には鉛直方向

への混合希釈の効果が增大するが、それを単に数十メートルの層内の完全混合とみなす以上、深さが增大するにつれ過大な安全率を見込むことになる。

1962年のNAS-NRCの報告書<sup>79)</sup>では、投棄の管理領域を限定するとともに、投棄場の深さが異なる場合に対して二つの規制の基本概念を示している。すなわち、食用水産生物が生育する比較的浅い海底（約2000mより浅い海底）に投棄する場合は、まず個々の容器からの漏出に対して制限を付し、容器から漏出する放射性物質は容器の近辺で最大許容濃度以下でなければならないとしている。漏出物の広がり、溶解性物質の場合には流れの下手に巾4m、高さ2m、不溶物の場合には巾4m、高さ5cmである。

次に食用水産生物が棲息しない深さHkmの深海底に投棄する場合については、食用水産生物棲息の下限H'（約2km）の深さで最大許容濃度 $((MPC)_{sw} : \mu Ci/cm^3)$ 以下でなければならない。投棄場の広さを $L \times L km^2$ 、流速を $u km/y$  とすれば、漏出物は $uL(H-H') \times 10^9 m^3/y$ の海水で希釈されることになるから、許容漏出量 $Q Ci/y$ は次式で求まる。

$$Q = (MPC)_{sw} uL(H-H') \times 10^9 \quad (4-11)$$

実際には希釈層の厚さや投棄場の広さは比較的限られたものであるから、許容漏出量は主として流速に支配されることになり、できるだけ流速が大きいが望ましい条件となる。ここで $H-H'$ を1km（水深約3kmの深海へ投棄）、 $L$ を10km、 $^{90}Sr$ に対する $(MPC)_{sw}$ を $2 \times 10^{-8} \mu Ci/ml$ とした場合、 $u$ が100km/yであれば、許容漏出量は20,000 Ci/yとなり、 $u$ が10km/yであれば $\frac{1}{10}$ になる。

深海投棄処分の実施に際して行なわれた影響評価のための試算としては、欧州原子力機関(ENEA)によるものがある。詳細は不明であるが試算の基礎条件は、a)廃棄物収納容器は投棄10年目に完全に破壊され、全放射能が直ちに溶出する、b)底質による吸着、その他の除去機構は考えない、c)放射性物質が深海底から表層に到達するのに必要とする時間は10年とする、d)表層に近くなるにつれ、海流や乱流によってさらに希釈されるであろうが、これを無視する、e)海産食用生物についての放射性核種の濃縮係数は、最も大きい値を用いる、f)公衆が食べる海産生物は放射能の影響のない水域のものとの混合になるはずであるが、試算では蛋白必要量をすべてこの影響海域からの生物でまかなえるとする、などである。そしてこのような試算方式に基づき、毎年10,000 Ciの投棄をした場合、そしてその内容に20%の $^{60}Co$ 、 $^{90}Sr$ 、 $^{137}Cs$ を含むものとして、公衆の放射能摂取は、ICRPの勧告した公衆の構成員に対する線量限度の $10^{-5} \sim 10^{-6}$ のレベルに匹敵するものにしかすぎないという結果を得ている<sup>80)</sup>。

### 3-3-2 物理的輸送のモデルに関する基礎的検討

#### 1) 検討の方針

放射性物質が流動や拡散によって深海底から表層に輸送される現象は、定常的なものと非定常的なものとに大別される。一般的にいて、深海投棄処分が開始されて投棄体に収容されている放射性物質の漏出が生じると、輸送は非定常的に進行するが、深海底における漏出速度が一定であるように投棄を行なうとすれば、流動、混合希釈、放射性核種の自己減衰などによって輸送現象は定常となる。実際には漏出速度を一定にすることが困難であり、定常状態に達することなく輸送は進行する可能性が大きい、いづれの場合でも、輸送された放射性物質によって海洋のある部分が最大許容濃度(MPC)<sub>sw</sub>(ICRPによるMPCという意味ではなく規制のためのMPC)以上に汚染されることのないように漏出速度が、したがってまた投棄方法が制御されなければならない。

また深海底からの輸送現象は3次元的なものであるが、それが非定常である場合はもちろん、定常であっても、輸送現象に対する現実の拘束条件を考慮したうえで3次元的に取り扱うのはきわめて困難である。したがって実際には、単純化した条件のもとで現象を解析することになる。そうしたもののいくつかの例についてはすでに述べたとおりであるが、ここでは現象を1次元のものと2次元のものとに単純化して両面から解析し、それぞれの解析結果を組み合わせるという方式について検討を進めた。しかし、組み合わせによって最終的に3次元の現象として取扱う段階までには到らず、その検討は今後の問題として残した。

#### 2) 深海での物理的輸送に関連する因子と輸送の基本式

深海での輸送を数値的に解析する場合には、流速や拡散係数など関連する因子の大きさを決めておかなければならないが、前節で示した数少ない資料を整理して得た数値、またそれらに基づいて推定した数値、その他問題となる放射性核種の壊変速度定数や対象とする水深などの諸数値をまとめて4-12に示す。

深海における水平方向の拡散係数や拡散速度についての資料は皆無であり、これらは推定せざるをえないが、表層における水平拡散係数が $10^4 \sim 10^9 \text{ cm}^2/\text{s}$ であるから、深海における流れの主軸方向の拡散係数 $D_x$ は $10^4 \text{ cm}^2/\text{s}$ より小さいとみてよく、また $D_x$ は鉛直拡散係数 $D_z$ より大きいと考えられる。また $D_z$ が小さいところでは $D_x$ も小さいと考えられる。 $D_x$ の大きさは以上のような考慮に基づいて推定し、流れに直角方向の拡散係数 $D_y$ は、表層における $D_x$ と $D_y$ との比は深海でも大きく変らないと考えて、 $D_x$ の約 $1/2$ であるとした。また深海における水平拡散速度 $P$ は、Prichardによる仮定の中を広げて表層における値の $1/10 \sim 1/10^3$ の大きさを持つと仮定した。

さらに解析を進めるうえでの大きな仮定として、以上の諸係数値は対象とする深海部分において



位置、時間に無関係に一定であるとした。したがって鉛直方向、深海における水平流動の主軸方向これに直角な水平方向をそれぞれZ、X、Y軸にとれば、輸送の基本式は(4-12)式となる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - u \frac{\partial C}{\partial x} - v \frac{\partial C}{\partial y} - w \frac{\partial C}{\partial z} - \lambda C \quad (4-12)$$

ここでCは放射性物質の濃度、tは時間であり、他は表4-12に定めたとおりである。なお、Y軸方向の流動は考えない。

表 4-12 深海での物理的輸送に関連する因子とその数値

区分	深海での物理的輸送に関連する因子	記号と単位	数値とそれを用いた推定が安全側に立つ順位 1 2 3		
根拠となる資料のあるもの	対象とする放射性核種 壊変速度定数	$\lambda$ (1/y)	$^{90}\text{Sr}$ , $^{137}\text{Cs}$ 0.023	$^{60}\text{Co}$ 0.133	$^{106}\text{Ru}$ 0.693
	鉛直拡散係数*	$D_z$ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) ( $\text{km}^2/\text{y}$ )	200 $6.31 \times 10^{-1}$	20 $6.31 \times 10^{-2}$	2 $6.31 \times 10^{-3}$
	鉛直上昇流速	w ( $\text{km}/\text{y}$ )	$2 \times 10^{-1}$	$2 \times 10^{-2}$	$2 \times 10^{-3}$
	水平流速	u ( $\text{cm}/\text{s}$ ) ( $\text{km}/\text{y}$ )	10 $3.15 \times 10^3$	1 $3.15 \times 10^2$	0.1 $3.15 \times 10^1$
	全水深 (MPC) <sub>SW</sub> を適用しない水深*	H (km) h=H-1 (km)	3 2	5 4	7 6
	資料のないもの				
資料のないもの	流れに主軸方向の拡散係数	$D_x$ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) ( $\text{km}^2/\text{y}$ )	20 $6.31 \times 10^{-2}$	$2 \times 10^2$ $6.31 \times 10^{-1}$	$2 \times 10^3$ 6.31
	流れに直角方向の拡散係数	$D_y$ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) ( $\text{km}^2/\text{y}$ )	10 $3.15 \times 10^{-2}$	$10^2$ $3.15 \times 10^{-1}$	$10^3$ 3.15
	水平拡散速度	P ( $\text{cm}/\text{s}$ ) ( $\text{km}/\text{y}$ )	$2 \times 10^{-3}$ $6.31 \times 10^{-1}$	$2 \times 10^{-2}$ 6.31	$2 \times 10^{-1}$ 63.1

\*：海底から鉛直上方向を正とする。

### 3) 定常輸送

#### 1) 1次元の輸送

深海における鉛直方向の流動と拡散とは、水平方向のそれらよりも規模は小さいが、深海から表層への放射性物質の移行は、最終的には前者の機構に依存している。

鉛直方向への定常輸送の基本式は(4-13)式であるが、ここで投棄場にある全投棄体からの

$$D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - w \frac{\partial C}{\partial z} - \lambda C = 0 \quad (4-13)$$

放射性物質の漏出速度が一定、したがってまた海底における放射性物質の濃度も一定である場合を考えると、鉛直方向への濃度分布は (4-14) 式のように求まる。

$$C = C_0 \exp\left(-\frac{\sqrt{w^2 + 4D_z\lambda} - w}{2D_z} \cdot z\right) \\ = \frac{2F_0}{\sqrt{w^2 + 4D_z\lambda} - w} \exp\left(-\frac{\sqrt{w^2 + 4D_z\lambda} - w}{2D_z} \cdot z\right) \quad (4-14)$$

$$F_0 = -D_z \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{z=0} = \frac{C_0}{2} \left( \sqrt{w^2 + 4D_z\lambda} - w \right) \quad (4-15)$$

ここで  $C_0$  は海底 ( $z=0$ ) における放射性物質の濃度、 $F_0$  は海底における単位水平面当り単位時間当りの鉛直方向への輸送量 (Flux、以下では単に輸送束と呼ぶ) である。後者は投棄場面積を  $A$ 、全投棄体からの放射性物質の漏出速度を  $Q$  ( $\text{Ci}/\text{時間}$ ) とすれば  $Q/A$  と考えることができる。

こうした解析によれば、放射性物質が深海底から表層まで鉛直方向への拡散と流動とによって輸送される間の減衰の効果は、(4-14) 式中の指数項で示されることがわかる。いま厳しい条件のもとでの推定として水深を  $2 \text{ km}$ 、 $D_z$  を  $0.631 \text{ km}^2/\text{y}$  ( $200 \text{ cm}^2/\text{s}$ )、 $w$  を  $0.2 \text{ km}/\text{y}$  として  $^{90}\text{Sr}$  や  $^{137}\text{Cs}$  の減衰の効果を求めると、表層では海底での濃度の  $16\%$  減となる。上昇流が存在しないとしても  $32\%$  減、拡散を考えずに上昇流による輸送だけが起こるとしても  $21\%$  減であり、鉛直方向への輸送だけを考える場合には、放射性物質濃度の減少はあまり期待できない。

漏出による海底面での輸送束と海底から測った任意の水深における濃度との関係は (4-14) 式で与えられているが、水深が  $h$  ( $\text{km}$ ) より大きいところで  $(\text{MPC})_{\text{sw}} (\mu\text{Ci}/\text{ml})$  が適用されるとすれば、 $D_z$ 、 $w$ 、 $\lambda$  などを  $\text{km}$ 、 $\text{year}$  の基本単位で表わした場合の許容漏出速度  $Q_a$  ( $\text{Ci}/\text{y}$ ) は (4-16) 式で算出できる。

$$Q_a = 5 \times 10^8 A (\text{MPC})_{\text{sw}} \left( \sqrt{w^2 + 4D_z\lambda} - w \right) \exp\left(\frac{\sqrt{w^2 + 4D_z\lambda} - w}{2D_z} \cdot h\right) \quad (4-16)$$

いま  $D_z$ 、 $w$ 、 $h$  は前記の値とし、 $^{90}\text{Sr}$  に対する  $(\text{MPC})_{\text{sw}}$  は NAS-NRC (1962年)<sup>79)</sup> による試算例のように  $2 \times 10^{-8} \mu\text{Ci}/\text{ml}$  とすると、 $Q_a/A$  は約  $1.4 \text{ Ci}/\text{km}^2 \cdot \text{y}$  となる。  $200 \text{ cm}^2/\text{s}$  という  $D_z$  の値は上昇流の影響も含めて測定された可能性があるので  $w=0$  とし、 $h$  を大きくとつ

て4 kmとしても  $Q_a/A$  は  $5.2 \text{ Ci/km}^2 \cdot \text{y}$ 、また  $D_z$  の値は最大値としては唯一の観測値であるのでこれを  $\frac{1}{10}$  にとったとしても、 $Q_a/A$  は  $8.6 \text{ Ci/km}^2 \cdot \text{y}$  となるにすぎない。

(4-16) 式による計算方式は水平混合を考慮していないため合理的なものではないが、鉛直輸送だけを考えるとすれば、投棄場において許される漏出速度はきわめて小さいものであることがわかる。しかし前述した猿橋、他の試算例のように、現象を全大洋にまで広げて考えるとすれば、深海底の全面積は広大であるので許容漏出速度、あるいは許容投棄量としては大きな値が得られる。ただしこの場合には、表層へ輸送された放射性物質が深海へもどってこないという仮定に反した計算を行なうことになる。

#### ロ) 2次元の輸送

深海底からの輸送を2次的にみるとすれば、鉛直面での輸送と水平面での輸送とに分けられる。

鉛直面での輸送は上昇流とその方向への拡散、水平流とその方向への拡散などによって行なわれるが、鉛直方向での拡散係数は上昇流の影響も含めて測定される可能性が大きく、また水平方向への輸送は流動による輸送が支配的であるので、 $w=0$ 、 $D_x=0$  と仮定することができる。さらにここでは点状投棄を仮定し、投棄地点では漏出によって限られた鉛直方向へのある濃度分布が形成されるとし、また漏出放射性物質が輸送される間、海底面で物質移動はないが表層での境界条件は無視するとすれば、輸速の基本式と境界条件とはそれぞれ (4-17) 式、(4-18) 式で表わされ、これらより濃度分布は (4-19) 式のように求まる。

$$u \frac{\partial C}{\partial x} = D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \lambda C \quad (4-17)$$

$$C(0, z) = C_0(z)$$

$$\left. \frac{\partial C}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \quad (4-18)$$

$$C(x, \infty) = 0$$

$$C(x, z) = \frac{e^{-\frac{\lambda}{u}x}}{2\sqrt{\pi Kx}} \int_0^\infty C_0(\tau) \left\{ e^{-\frac{(\tau-z)^2}{4Kx}} + e^{-\frac{(\tau+z)^2}{4Kx}} \right\} d\tau \quad (4-19)$$

$$K = \frac{D_z}{u}$$

ここで、 $x=0$  における濃度分布を (4-20) 式のように仮定すると、 $z=h$  における流軸方向の濃度分布は (4-21) 式で表わされる。

$$C_0(z) = \begin{cases} C_0 \cos \frac{\pi z}{2d} & 0 \leq z \leq d \\ 0 & d \leq z \end{cases} \quad (4-20)$$

$$c(x, h) = \frac{C_0 e^{-\frac{\lambda}{u}x}}{2\sqrt{\pi Kx}} \int_0^d \cos \frac{\pi \tau}{2d} \left[ e^{-\frac{(\tau-h)^2}{4Kx}} + e^{-\frac{(\tau+h)^2}{4Kx}} \right] d\tau \quad (4-21)$$

投棄地点直上への濃度分布の高さ $d$ は、水平方向への海水の流動によって比較的小さな値に制限される。そこで $d=3$  m、 $u$ 、 $D_E$ 、 $h$ は表4-12の値とし、したがってまた $K=D_E/u$ は $2 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-5}$  kmとし、 $x$ は50～1000 kmにとって $^{90}\text{Sr}$ と $^{137}\text{Cs}$ の輸送、また $^{60}\text{Co}$ の輸送に対する減少の効果を電子計算機によって算出した。その結果を表4-13に示す。これから明らかなことは、表層における放射性物質の濃度(あるいは $C/C_0$ の値)は投棄地点からの距離 $x$ が大きくなるにつれ増大するが、 $C/C_0$ のある値に着目すると、その値が生じるような $x$ の値は流速 $u$ が大きい場合、拡散係数 $D_E$ が小さい場合、また水深 $h$ が大きい場合により大きくなる、しかし $K=D_E/u$ が一定であれば、 $D_E$ と $u$ の大きさにかかわらず、同一水深の場合についてみた表層の $C/C_0$ は同一の $x$ においてほとんど等しくなる、 $^{90}\text{Sr}$ や $^{137}\text{Cs}$ と $^{60}\text{Co}$ との場合では、他の因子の値が同一であれば $C/C_0$ の値の違いはほとんどない、したがってまた鉛直面での輸送の場合は $K=D_E/u$ が支配的な因子として注目される、などである。

これらのことは、深海から表層への輸送は水平方向の流動と鉛直方向の拡散との2つの輸送の合成ベクトルによって行なわれる、またこうした輸送の間の減衰の効果は1)で述べたように比較的小さい、などのことから定性的にはある程度予想できることである。一方表4-13によれば定量的な関係が明白であり、とくに、採用可能な $u$ 、 $D_E$ 、 $h$ などの値の組合せの多くの場合に、問題となるような表層の濃度が投棄地点から数百ないし千キロメートル以上も離れたところで出現するという計算結果は、投棄処分の影響が海洋のきわめて広い範囲に及ぶこと、したがってまた、処分後の監視がきわめて困難であることを示すものとして興味深い。1例として $u=3.15 \times 10^3$  km/y (10 cm/s)、 $D_E=0.631$  km<sup>2</sup>/y (200 cm<sup>2</sup>/s)、 $h=4$  kmの場合をとりあげてみると、 $x=500$  kmで $C/C_0$ は約 $10^{-20}$ 、1000 kmで $5 \times 10^{-12}$ である。 $u$ が $1/10$ になると $x=100$  kmで $C/C_0$ は $5 \times 10^{-12}$ 、500 kmで $10^{-5}$ である。

(4-21)式によって表層における放射性核種の濃度を算出するためには、 $x=0$ における最大濃度 $C_0$ と放射性物質の漏出速度 $Q$  (Ci/y)とを関連づけねばならないが、投棄体が水平流に直

表 4-13

2 次元 (鉛直面内) の輸送による  $C(x, h)/C_0$ 

$^{90}\text{Sr}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ の場合 ( $\lambda = 0.0231 \text{ } 1/\text{y}$ )									
$u(\text{km/y})$	_____			$3.15 \times 10^2$			_____		
$K(\text{km})$	_____			$2 \times 10^{-3}$			_____		
	_____			2	4	6	_____		
50				$1.5 \times 10^{-7}$	$1.4 \times 10^{-20}$	$< 10^{-40}$			
100				$1.6 \times 10^{-5}$	$4.9 \times 10^{-12}$	$6.8 \times 10^{-23}$			
500				$3.8 \times 10^{-4}$	$1.9 \times 10^{-5}$	$1.3 \times 10^{-7}$			
1000				$4.3 \times 10^{-3}$	$9.5 \times 10^{-5}$	$7.9 \times 10^{-5}$			
$u(\text{km/y})$	$3.15 \times 10^3$			$3.15 \times 10^2$			$3.15 \times 10$		
$K(\text{km})$	$2 \times 10^{-4}$			$2 \times 10^{-4}$			$2 \times 10^{-4}$		
	2	4	6	2	4	6	2	4	6
50	$< 10^{-40}$	$< 10^{-40}$	$< 10^{-40}$	$< 10^{-40}$	$< 10^{-40}$	$< 10^{-40}$	$< 10^{-40}$	$< 10^{-40}$	$< 10^{-40}$
100	$1.5 \times 10^{-24}$	$< 10^{-40}$	$< 10^{-40}$	$1.5 \times 10^{-24}$	$< 10^{-40}$	$< 10^{-40}$	$1.4 \times 10^{-24}$	$< 10^{-40}$	$< 10^{-40}$
500	$1.5 \times 10^{-7}$	$1.4 \times 10^{-20}$	$< 10^{-40}$	$1.5 \times 10^{-7}$	$1.3 \times 10^{-20}$	$< 10^{-40}$	$1.1 \times 10^{-7}$	$1.0 \times 10^{-20}$	$< 10^{-40}$
1000	$1.6 \times 10^{-5}$	$4.9 \times 10^{-12}$	$6.8 \times 10^{-23}$	$1.5 \times 10^{-5}$	$4.6 \times 10^{-12}$	$6.4 \times 10^{-23}$	$7.8 \times 10^{-6}$	$2.4 \times 10^{-12}$	$3.3 \times 10^{-23}$
$u(\text{km/y})$	_____			$3.15 \times 10^2$			_____		
$K(\text{km})$	_____			$2 \times 10^{-5}$			_____		
	_____			2	4	6	_____		
50				$< 10^{-40}$	$< 10^{-40}$	$< 10^{-40}$			
100				$< 10^{-40}$	$< 10^{-40}$	$< 10^{-40}$			
500				$< 10^{-40}$	$< 10^{-40}$	$< 10^{-40}$			
1000				$1.4 \times 10^{-24}$	$< 10^{-40}$	$< 10^{-40}$			
$^{60}\text{Co}$ の場合 ( $\lambda = 0.133 \text{ } 1/\text{y}$ )									
$u(\text{km/y})$	$3.15 \times 10^3$			$3.15 \times 10^2$			$3.15 \times 10$		
$K(\text{km})$	$2 \times 10^{-4}$			$2 \times 10^{-4}$			$2 \times 10^{-4}$		
	2	4	—	2	4	—	2	4	—
100	$1.5 \times 10^{-24}$	$< 10^{-40}$	—	$1.4 \times 10^{-24}$	$< 10^{-40}$	—	$2.6 \times 10^{-25}$	$< 10^{-40}$	—
500	$1.5 \times 10^{-7}$	$1.4 \times 10^{-20}$	—	$1.3 \times 10^{-7}$	$1.2 \times 10^{-20}$	—	$1.8 \times 10^{-8}$	$1.7 \times 10^{-21}$	—
1000	$1.6 \times 10^{-5}$	$4.8 \times 10^{-12}$	—	$1.1 \times 10^{-5}$	$3.3 \times 10^{-12}$	—	$2.3 \times 10^{-7}$	$7.2 \times 10^{-14}$	—

角な方向に巾  $L$  (km) で分布し、漏出速度  $Q$  ( $C_i/\gamma$ ) の漏出物が流速  $u$  ( $\text{km}/\gamma$ ) の水平流によって厚さ  $d$  (km) の層内で希釈され、その分布が (4-20) 式のようになると考えると、その分布の平均濃度が  $2C_0/\pi$  であることから、 $C_0$  は (4-22) 式のように表わされる。

$$C_0 = \frac{\pi Q}{2 d u L} \times 10^{-9} \left( \frac{\mu C_i}{\text{cm}^3} \right) \quad (4-22)$$

$L$  は投棄体が分布する巾と考えたが、水平流に直角な方向 ( $y$  軸方向) の混合巾と考えてもよい。なお (4-22) 式の基礎となる考え方は、(4-11) 式における考え方とほぼ同じである。いま混合巾  $L$  を  $10$  km、 $d$  を  $3 \times 10^{-3}$  km、 $u$  を  $3.15 \times 10^2$  km/ $\gamma$ 、 $Q$  を  $10^5$   $C_i/\gamma$  にとれば  $C_0$  は  $1.7 \times 10^{-5}$   $\mu C_i/\text{cm}^3$  となるが、表層における濃度は同じ  $u$  の値に対応する表 4-13 中の  $C_0$  の値をさらに乗じたものになる。

以上の解析では表層における境界条件を無視したが、海洋の表面において物質移動がないという条件を考慮するとすれば、(4-18) 式の境界条件は一部が改められて (4-23) 式のようになり、濃度分布としては (4-24) 式が求まる。

$$\left. \begin{aligned} C(0, Z) &= C_0(Z) \\ \frac{\partial C}{\partial Z} \Big|_{Z=0} &= \frac{\partial C}{\partial Z} \Big|_{Z=H} = 0 \end{aligned} \right\} \quad (4-23)$$

$$C(X, Z) = \frac{1}{H} \exp\left(-\frac{\lambda}{u} X\right) \left[ \int_0^H C_0(\tau) d\tau + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos \frac{n\pi Z}{H} \exp\left\{-\left(\frac{n\pi}{H}\right)^2 KX\right\} \int_0^H C_0(\tau) \cos \frac{n\pi \tau}{H} d\tau \right] \quad (4-24)$$

$C_0(Z)$  として (4-20) 式を適用する場合の濃度分布については、河川における横方向の拡散を対象としてすでに南部<sup>81)</sup> が解析を行なっているが、筆者の解析結果によれば、 $H/2d$  が整数値になる場合とならない場合とでは解の表現が若干異なり、それぞれの場合に異なった値を持つ函数  $C_p$  を用いて一般的には (4-25) 式のように表わされるべきである。

$$\left. \begin{aligned} \frac{C(X, Z)}{C_0} &= \frac{2d}{\pi H} \exp\left(-\frac{\lambda}{u} X\right) \left[ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{H^2}{H^2 - (2dn)^2} \cos \frac{n\pi Z}{H} \right. \\ &\quad \left. \cdot \cos \frac{n\pi d}{H} \exp\left\{-\left(\frac{n\pi}{H}\right)^2 KX\right\} + C_p \right] \end{aligned} \right\} \quad (4-25)$$

$$c_p = \begin{cases} 0 : \frac{H}{2d} \text{ が整数でない場合} \\ \frac{\pi}{2} \cos \frac{\pi z}{2d} \exp \left\{ - \left( \frac{\pi}{2d} \right)^2 Kx \right\} ; \frac{H}{2d} \text{ が整数の場合} \end{cases}$$

$$K = \frac{D_z}{u}$$

海洋表面での境界条件を考慮した (4-25) 式は、理論的には (4-21) 式よりも厳密であるが、深海からの輸送に対して満足しうる精度の計算を行なうことは容易ではない。すなわち (4-25) 式の計算精度は主として大括弧中の無限級数の計算精度に依存しているが、 $c/c_0$  の値として  $10^{-3} \sim 1$  の範囲を問題とするような場合は別として、 $10^{-10}$  といったきわめて小さな値を求める場合には、級数のそれぞれの項の計算をきわめて高い精度で行なわなければ誤差が累積されて満足しうる値が得られない。電子計算機による計算の精度もあわせてこうした点を十分考慮する必要がある。

以上は  $x-z$  軸を含む鉛直面 (あるいはある厚さを持った鉛直層) 内での 2 次元的な輸送としての解析であるが、実際には水平面 (あるいは水平層) 内での輸送も行なわれる。そして深海における水平輸送が表層における場合と同様な機構で行なわれるものであれば、定常輸送の場合の流軸上の最大濃度の分布は、連続点源からの水平拡散に対して (4-6) 式に示すようなスケールの影響を考慮した (4-10) 式 (ただし放射性物質の減衰の効果は無視されている)、巾  $b$  の一定線源からの水平拡散に対して (4-5) 式のようなスケールの影響を考慮した (4-26)<sup>82)</sup>、あるいは一様な渦動の場合における連続点源からの水平拡散を示す (4-27) 式 ( $\lambda=0$ )、などによって求めることができる。これらの式はそれぞれ異なった特徴と意義とを持っているが、適用しよう

$$\frac{c}{c_0} = e^{-\frac{\lambda}{u} x} \operatorname{erf} \sqrt{\frac{3/2}{(1 + 2/3\beta)^2 - 1}}$$

$$\beta = \frac{12 D_y}{ub}$$
(4-26)

$$c = \frac{Q}{4\pi d \sqrt{D_x D_y}} \int_0^\infty \frac{1}{t} \exp \left\{ - \frac{(x-ut)^2}{4 D_x t} \right\} dt$$
(4-27)

とする深海では水平混合の状態が不明であり、いづれにしても概略的な推定を行なうわけであるから、これらのうちから (4-10) 式をとりあげてみると、(4-10) 式中の誤差関数は 1 より小さいの正の値であり、したがって  $C$  の値はほぼ  $P_x$  の大きさによって決まること、また  $u/P$  が一定であるような混合条件のもとでは  $P_x$  の値のみによって決まることがわかる。こうしたことは表 4-14 に示す計算結果によればより明白である。

表 4-14

$C/Qd$  の値

$u$ (km/y)		$3.15 \times 10^3$			$3.15 \times 10^2$		
$P$ (km/y)		63.1	6.31	0.631	63.1	6.31	0.631
$X$ (km)	30	$2.1 \times 10^{-4}$	$2.5 \times 10^{-3}$	$1.5 \times 10^{-1}$	$2.1 \times 10^{-4}$	$2.1 \times 10^{-4}$	$2.5 \times 10^{-2}$
	100	$6.3 \times 10^{-5}$	$7.4 \times 10^{-4}$	$4.5 \times 10^{-2}$	$6.3 \times 10^{-5}$	$6.3 \times 10^{-4}$	$7.4 \times 10^{-3}$
	500	$1.3 \times 10^{-5}$	$1.5 \times 10^{-4}$	$9.0 \times 10^{-3}$	$1.3 \times 10^{-5}$	$1.3 \times 10^{-4}$	$1.5 \times 10^{-3}$

以上において、深海から表層までの放射性物質の定常的な輸送に関連して鉛直面および水平面上（ないしは層内）の輸送をとりあげ、それぞれについて若干の基礎的な考察を加えた。これらが組み合わされたものとしての輸送についての検討は今後の問題としたい。

#### 4) 非定常の輸送

ある時点で放射性廃棄物の深海投棄が開始された場合、それ以後の表層における放射性物質の濃度変化の型式は、a) 時間とともに無限に増加するもの、b) 増加ののち定常に達するもの、c) 増加ののち最大値に達し、再び減少するもの（週期的変化も含める）、の 3 型式に分けられるが、これらのうち a) のような濃度変化が予想されるような投棄が行なえないことは当然である。b) の型式の場合には定常に達したのちの濃度を問題にすればよく、これに関する基本的な考え方はすでに述べたとおりである。また c) の型式の場合も、許容される最大濃度が定常時 (b) の場合) に許容される濃度と同じであるとすれば、こうした濃度変化が予想されるような投棄方法は合理的でなく、b) の型式に従うような投棄方法を計画するのが得策であるといえる。しかし実際にはある時間間隔で集中的に投棄が行なわれると予想されるので、こうした場合の表層における濃度変化の基本的な様相を検討してみる。

不連続な投棄に伴う漏出物の輸送を理論的に解析することは困難であるので、それぞれの集中的な投棄に伴う濃度分布をある時点で加算するという方法を便宜的に認めざるをえない。1 回投棄の場合の 3 次元的な輸送については、すでに述べたように  $K_{Ocz}$  が概略推定方法を示しているが、ここでは投棄体からの漏出が瞬間的に生じるのではなくて、時間的に減少するというより現実的な仮定を設け、水平方向での混合希釈は分離して鉛直方向だけの輸送を考えてみる。鉛直方向の流動



を無視すると輸送の基本式は (4-28) 式のようになり、初期および境界条件として (4-29) 式を仮定する、深海底から上方向への濃度分布は (4-30) 式のように求まる。

$$D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \lambda C = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (4-28)$$

$$\left. \begin{aligned} C(z, 0) &= 0 \\ D_z \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{z=0} &= -f(t) \\ C(\infty, t) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (4-29)$$

$$C = \frac{1}{\sqrt{\pi D_z}} \int_0^t \frac{f(t-\tau)}{\sqrt{\tau}} \exp \left\{ - \left( \lambda \tau + \frac{z^2}{4 D_z \tau} \right) \right\} d\tau \quad (4-30)$$

$f(t)$  は放射性物質の漏出に伴う海底での輸送束であり、その時間的な変化を (4-31) 式のように仮定すれば、放射性物質の全投棄量  $M$ 、投棄場の面積  $A$ 、漏出速度係数  $r$  と初期の輸送束  $F_0$  との関係は (4-32) 式のようになる。

$$f(t) = F_0 e^{-rt} \quad (4-31)$$

$$F_0 = \frac{rM}{A} \quad (4-32)$$

図 4-16 には、 $f(t)$  として (4-31) 式を仮定した場合の表層における  $C/F_0$  (y/km) の時間的な変化を示す。放射性核種としては  $^{90}\text{Sr}$  あるいは  $^{137}\text{Cs}$  ( $r = 0.023 \text{ 1/y}$ ) を、漏出速度としては 0.1 年で投棄量の半分が漏出するような速度 ( $r = 6.93 \text{ 1/y}$ ) を想定し、 $D_z$  が 0.631、0.0631  $\text{km}^2/\text{y}$ 、 $h$  が 2、4、6 km の場合についてこれらをパラメーターとして計算結果を示した。表層での最大濃度は 50 年以後において生じ、 $h$  の増加と  $D_z$  の減少に伴って最大の  $C/F_0$  ( $C_{\max}/F_0$ ) も減少する。すなわち  $D_z$  が 0.693  $\text{km}^2/\text{y}$  (200  $\text{cm}^2/\text{s}$ ) の場合は、 $h$  が 3 倍になることによって  $C_{\max}/F_0$  は  $1/3$  以下に減少し、 $D_z$  が 0.0693  $\text{km}^2/\text{y}$  の場合には  $h$  が 3 倍になることはよって  $1/5$  以下に減少する。一方  $D_z$  の変化の影響をみると、 $h$  が 2 km の場合には  $D_z$  が  $1/10$  になっても  $C_{\max}/F_0$  は約  $4/5$  になるにすぎないが、 $h$  が 6 km の場合には  $1/5$  に減少する。このほかさらに大きな  $r$  の値 (漏出速度が大) について同様な計算を行なったが、定量的にも上述の結果と大差ない結果が得られた。これは、漏出速度が大きければ深海での輸送速度が律速過程になることを示している。

ここで  $C_{\max}/F_0$  の値を  $a$  ( $y/km$ ) とおけば、 $C_{\max}$  が  $(MPC)_{sw}$  ( $\mu Ci/ml$ ) になるような場合の投棄量  $M(C_i)$ 、つまり許容の投棄量  $Ma$  は (4-32) 式の関係をもとに (4-33) 式のように表わされる。ただし、 $r$ 、 $A$  もそれぞれ、 $1/y$ 、 $km^2$  として表わすことにする。

$$Ma = \frac{A(MPC)_{sw} \times 10^9}{ar} \quad (C_i) \quad (4-33)$$

いま  $r = 6.93 \frac{1}{y}$ 、 $D_z = 0.693 km^2/y$ 、 $h = 4 km$  の場合の  $C_{\max}/F_0$  の値を図 4-16 上で読み取ると  $0.52 y/km$  となるが、 $(MPC)_{sw}$  として  $2 \times 10^{-8} \mu Ci/ml$  を採用すると、単位面積当りの許容投棄量  $Ma/A$  は  $5.5 Ci/km^2$  となる。この値は、鉛直方向への定常輸送の場合の許容漏出量を与える (4-16) 式によって求めた値、 $5.2 Ci/km^2 \cdot y$  と同程度の値であることが興味深い。また  $r$  の値が  $1/10$  (1 年で投棄量の半分が漏出するような速度) になれば、 $C_{\max}/F_0$  の値が増大することはないから、(4-33) 式から明らかなように  $Ma$  は 10 倍以上の値になる。したがって、海洋投棄処分にあって投棄体からの漏出速度を低下させることは大きな意義を持ち、およそその効果は漏出速度係数  $r$  によって推定することができる。

次に水平方向での混合希釈の効果をどのように評価するかという問題が残る。ある限られた平面からの漏出を 1 点あるいは球や円柱のような小さな汚染源からの漏出として考えるにしても、漏出速度が時間的に変化する場合の水平拡散を解析することは困難であるので、水平拡散に対しては瞬間的な汚染源を仮定せざるをえない。さらに、上述したような鉛直輸送に基づく表層濃度が最大となる時間まで瞬間汚染源の水平拡散が行なわれるとすれば、その時点における希釈倍率は (4-8) 式その他によって求めることができるから、便宜的な方法ではあるがこれを (4-30) 式や (4-33) 式に適用するという方法が考えられる。深海における水平混合については定量的な知識がないことを考えると、このような便宜的な方法も認めざるをえないであろう。

投棄が漸続的に行なわれる場合の輸送、鉛直面内における 2 次元の非定常輸送など、なおまだ基礎的に検討すべき問題も多いが、今後の問題としたい。

#### 第 4 節 総 括

放射性廃棄物の海洋投棄処分の安全性は、漏出した放射性物質が深海から水産生物の生育する海洋環境へ輸送される過程のいかんによって支配されるところが大きい。この過程を把握するうえで検討すべき問題は多いが、本章ではそれらのうち 2 つの基礎的な問題を取りあげて若干の検討を加えた。

すなわち第2節では、海水中に移行した放射性核種が海水と放射性核種との特性に基づいてどのように挙動するかという問題をとりあげ、まず海水の化学的特性と海水中物質の存在形態や物理化学的挙動、これらに関連する諸因子について一般的に考察し、 $^{90}\text{Sr}$  や  $^{137}\text{Cs}$  などの重要放射性核種、これらについて問題となる重金属の放射性元素の存在形態や挙動を定性的に推定した。ついで特に物理的運動や生物への移行過程で溶存物質とは異なった特徴と意義を持つ懸濁物が、 $^{60}\text{Co}$ 、 $^{95}\text{Zr}$ 、 $^{106}\text{Ru}$ 、 $^{144}\text{Ce}$  などの放射性核種を吸着し濃縮する過程、および濃縮性や懸濁物組成との関連性について定量的な検討を加えた。

海水中における上記の放射性核種の物理的な形態は時間とともに変化するが、定常もしくはそれに近い状態のもとでみると、約  $2\text{ mg/l}$  の懸濁物を含む海水中では  $^{106}\text{Ru}$ 、 $^{144}\text{Ce}$ 、 $^{95}\text{Zr}$  の 23 ～ 30 % が  $0.45\text{ }\mu\text{m}$  以上の粒径を持つ懸濁物に吸着され、 $^{60}\text{Co}$  はほとんどが粒径  $0.45\text{ }\mu\text{m}$  以下の粒子もしくはイオン状で存在する。しかしこのような割合は、懸濁物が量的、質的に変化することにもなって変化するものであり、懸濁物による吸着は、液相、固相間の分配係数の意味を持つ濃縮係数によって評価するのが合理的である。粒径  $0.45\text{ }\mu\text{m}$  以上の懸濁物による濃縮は、多くの場合平衡に達するのに日オーダーの時間を必要とするが、その時点での  $^{144}\text{Ce}$ 、 $^{95}\text{Zr}$ 、 $^{106}\text{Ru}$  の濃縮係数（3 過後の海水中放射能を基準にしたもの）はそれぞれ  $3.6 \times 10^{-5}$ 、 $2.2 \times 10^5$ 、 $2.1 \times 10^5$ 、 $^{60}\text{Co}$  の場合は  $1.2 \times 10^3$  であり、溶解度積の小さなもの、海洋中での存在割合が小さなものほど濃縮係数が多い。濃縮係数は懸濁物の粒径によっても異なるが、 $^{60}\text{Co}$  の場合を除けば粒径の小さいものによる濃縮係数が多いとは限らない。また濃縮の過程も懸濁物の粒径によって異なり、全懸濁物についてみた濃縮が平衡に達していても、それぞれの粒径の懸濁物についてみれば過渡的な状態が存在する。海洋における懸濁物は、生成、集合、分離、沈降などの過程にあって、質的、量的にも変化に富んでおり、こうしたものによる放射性核種の吸着・濃縮は、微視的には複雑なものにならざるをえない。懸濁物全体として距視的にみた場合は、上記の放射性核種の濃縮がきわめて高度であることが注目される。

第3節では、深海底において漏出した放射性物質が、海洋の表層へ輸送される過程を定量的に把握することを目的として、理論的検討を行なった。

まず輸送現象の合理的モデル化の基礎として、海洋構造、深海水の流動、深海水の混合などに関する知識をまとめ、さらにこれらに基づき、すでに提案されたいくつかのモデルとそれらによる試算結果とを検討し、問題点を明らかにした。次に輸送現象のモデル化を進めるうえでの基本的概念を明確にし、これに基づいて輸送現象を定常的なもの、非定常的なものに分け、さらに鉛直方向への1次元的な輸送、鉛直面での2次元的な輸送、水平方向への2次元的な輸送など、実際の現象を

構成する基本的な機構に着目して解析を行なった。とくに投棄体からの漏出と海水中における輸送とを理論的に結びつけ、また海洋の表層においては許容濃度を設定することにより、許容漏出速度、許容投棄速度などの概念を定量化した。同時に、漏出速度を支配する速度係数と許容漏出速度との関連も明確にした。また流動や拡散に関する資料に基づいて試算も行ない、鉛直方向への輸送の過程で放射性物質の濃度が減少する割合は小さく、許容漏出速度の大小は水平混合の規模に支配されることを確認した。最終的には、鉛直方向や水平方向への輸送に対する解析方法を組み合わせ、3次元的な現実の輸送を解明することを目的としていたが、本論文では概念的な提案に止まり、試算的な検討は今後の問題として残した。

## 参 考 文 献

- 1) 和達清夫：“海洋の事典”，東京堂出版， P. 76, (1966)
- 2) Krumholz, L. A., Goldberg, E. D. and Boroughs, H.：“Ecological factors involved in the uptake, accumulation and loss of radionuclides by aquatic organisms”, NAS-NRC, Pub. No. 551, P. 67, (1957)
- 3) Povov, N. I.：“Natural radioactivity of sea-water”, Okeanologiya, Vol. 4, No. 2, P. 223, (JPRS25068), (1964)
- 4) Revelle, R. R., Folsom, T. R., Goldberg, E. D. and Isaacs, J. D.：“Nuclear science and oceanography”, Proc. of the U.N. Intern. Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy, Vol. 13, P. 371, (1955)
- 5) Riley, J. P. and Skirrow, G.：“Chemical Oceanography”, Vol. 1, Academic press, P. 164, (1965)
- 6) Krauskopf, K. B.：“Factors controlling the concentrations of thirteen rare metals in the sea water”, Geochim. Cosmochim., Vol. 9, P. 1, (1956)
- 7) Schwarzenbach, G.：“Advance of Inorganic Radiochemistry”, Vol. 3, P. 257, (1959)
- 8) Goldberg, E. D.：“Biogeochemistry of trace metals”, Memoir Geological Soc. Am., 67 (1), P. 345, (1957)
- 9) Goldberg, E. D., Baker, M. and Fox, D. L.：“Microfiltration in oceanographic research 1, Marine sampling with the molecular filter”, Jour. Mar. Res., Vol. 11, No. 2, P. 194, (1952)
- 10) Fox, D. L.：“Organic detritus in the metabolism of the sea”, Scientific Monthly, Vol. 80, No. 4, P. 256, (1955)
- 11) Fox, D. L., Isaacs, J. D. and Corcoran, E. F.：“Marine leptonel, its recovery, measurement and distribution”, Jour. Mar. Res. Vol. 11, No. 3, P. 29, (1952)

- 12) 日本化学会：“分析化学便覧”，基礎編，丸善，P. 1338，(1966)
- 13) Starik, L. E.，(市川、岡下訳)：“放射化学の基礎”，南江堂，P. 74，(1962)
- 14) “無機化学ハンドブック”，技報堂，P. 241，(1965)
- 15) 菅原 建，半谷高久：“地球化学入門”，丸善，P. 91，(1964)
- 16) Sverdrup, J. F.：“The oceans”，Prentice-Hall，P. 212，(1955)
- 17) Bogorov, V. G. and Kreps, E. M.：“Concerning the possibility of disposing of radioactive waste in ocean trenches”，  
Proc. 2nd. U. N. Intern. Conf. on the Peaceful uses of Atomic Energy, Vol. 18, P.371，(1958)
- 18) Riley, J. P. and Skirrow, G.：“Chemical Oceanography”，  
Vol. 2, Academic Press, P. 96，(1965)
- 19) Lowman, F. G.：“Marine biological investigations at the Eniwetok test site”，Disposal of Radioactive Wastes, Vol. 2, IAEA, P. 106  
(1960)
- 20) 辻田時美：“有機懸濁物の海洋生態学的意義について”，日本海洋学会誌，Vol. 18，  
No. 4, P. 234，(1963)
- 21) 小倉紀雄，“海水中の腐殖物質”，日本海洋学会誌，Vol. 23, P. 27，(1967)
- 22) 岩井重久，寺島 泰：“海水中浮遊懸濁物による放射性核種の吸着・濃縮”，  
保健物理，投稿中。
- 23) Greendale, A. E. and Ballou, N. E.：“Physical state of fission product elements following their vaporization in distilled water and sea water”，U. S. Naval Radiological Defence Lab. Rept. No. 436，  
(1954)
- 24) Freiling, E. C. and Ballou, N. E.：“Nature of nuclear debris in sea water”，Nature, 195(4848)，P. 1283，(1962)
- 25) 西脇 安，他：“海水中浮遊懸濁物質における放射性核種の挙動ならびに分布に関する研究”，  
Radioisotopes, Vol. 14, No. 5, P. 368，(1965)

- 26) Seki, H. and Taga, N. : "Removal of radionuclides at different multiplication phase of marine bacteria",  
日本海洋学会誌, Vol. 23, No. 3, P. 136, (1967)
- 27) 古川 厚: "最近の水中懸濁物測定法について", 日本水産学会誌, Vol. 23, No. 2,  
P. 124, (1957)
- 28) Fox, D. L., Oppenheimer, C. H. and Kittredge, J. S. : "Microfiltration in oceanographical research - II, Microfiltration of colloidal mic-  
ells by absorptive filters and by filter-feeding invertebrates;  
Proportion of dispersed organic to dispersed inorganic matter and  
to organic solutes", Jour. Mar. Res. Vol. 12, No. 2, P. 33, (1953)
- 29) 古川 厚, 他: "海水中の懸濁質に関する研究 - II, 浅海有機懸濁質の一測定法",  
日本水産学会誌, Vol. 22, No. 4, P. 220, (1956)
- 30) Armstrong, F. A. and Atkins, W. R. : "The suspended matter of sea  
water," Jour. Mar. Biol. Ass. U.K. Vol. 29, P. 139, (1950)
- 31) Harrey, H. W. : "The chemistry and fertility of sea water",  
Cambridge University Press, (1955)
- 32) Sackett, W. and Arrhenius, G. : "Distribution of aluminum species  
in the hydrosphere - I, Aluminum in the ocean",  
Geochim. Cosmochim., Acta 26, P. 955, (1962)
- 33) 豊田恵聖, 岡部史郎: "北大西洋, インド洋および南極洋における浮遊懸濁物中のアルミニ  
ウム, 鉄, ケイ素およびリン含有量の鉛直分布", 日本海洋学会誌, Vol. 12, No. 1,  
P. 1, (1967)
- 34) Handa, H. : "The distribution of the dissolved and the particulate  
carbohydrates in the Kuroshio and its adjacent areas",  
日本海洋学会誌, Vol. 23, No. 3, P. 1, (1967)
- 35) Sasaki, T., et. al : "Studies on suspended particles in deep sea  
water", Sci. Papers IPCR. Vol. 56, No. 1, P. 76, (1962)
- 36) 石橋雅義: "定量分析実験法", 富山房, P. 79, (1958)
- 37) Campbell, V. M. and Wallace, R. M. : "Chloro complexes of nitrosylr-  
uthenium", USAEC Contract AT-(07-2)-1, (1962)

- 38) Bolch, W. E. and Gloyna, E. F. : "Radioactivity transport in water - Behavior of ruthenium in algal environments",  
USAEC Contract AT (11-1)-490, (1963)
- 39) Charritt, D. E. and Harley, J. H. : "Precipitation of fission product elements on the ocean bottom by physical, chemical, and biological processes", Nat. Acad. Sci. Nat. Research Council, Pub. No. 551, (1957)
- 40) Sears, M. : "Oceanography", American Association for the Advancement of Science, (1961)
- 41) Sverdrup, J. F. : "The oceans", Prentice Hall, (1955)
- 42) Defant, A. : "Physical oceanography", Vol. 1, Pergamon Press, (1961)
- 43) 日高孝次 : "海流", 岩波書店, (1955)
- 44) Swallow, J. C. : "A neutral-buoyancy float for measuring deep currents", Deep Sea Research, Vol. 3, P. 74, (1955)
- 45) Swallow, J. C. : "Some further deep current measurements using neutrally buoyant floats", Deep Sea Research, Vol. 4, No. 2, (1957)
- 46) Swallow, J. C. : "Measurement of deep currents in the western North Atlantic", Nature, Vol. 4, No. 2, (1957)
- 47) Wüst, G. : "Stromgeschwindigkeiten im tiefen und bodenwasser des Atlantischen Ozeans auf grund dynamischer berechnung der "Meteor"-profile der Dtsch. Atl. Exp. 1925 - 1927", Pap. in Mar. Biol. Oceanogr. P. 373, (1957)
- 48) Swallow, J. C. and Worthington, L. V. : Deep Sea Research, Vol. 8, P. 1, (1960)
- 49) Laughton, A. S. : "A new deep sea underwater camera", Deep Sea Research, Vol. 4, No. 2, (1957)
- 50) Stommel, H. : "A survey of ocean current theory", Deep Sea Research, Vol. 4, P. 149, (1958)



- 51) 日高孝次：“海洋の大循環”，科学，Vol. 28, P. 506, (1958)
- 52) Pritchard, D. W. : “Environmental factors affecting the disposal of radioactive wastes materials into tidal estuaries and coastal body of water”, Proc. of the 2nd United Nations Intern. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Vol. 18, (1958)
- 53) Suda, K. : “On the dissipation of energy in the density”, Geophysical Magazine, Vol. 10, P. 131, (1936)
- 54) Miyosi, H. : “The atoll and radiologically contaminated water”, Res. in the Effects and Influences of Nuclear Bomb Test Explosions. Japan Society for Promoting Sciences, Vol. 2, P. 965, (1956)
- 55) Miyake, Y. Saruhasi, K., Katsuragi, Y. and Kanazawa, K. : “Penetration of strontium 90 and cesium 137 in deep layers of the Pacific and vertical diffusion rate of deep water,” Jour. of Radiation Research, 3, P. 141, (1962)
- 56) Ozmidov, L. V. and Popov, N. E. : “Some data on the diffusion of soluble contaminants in the ocean”, Disposal of Radioactive Wastes into Seas, Oceans and Surface Waters, IAEA, P. 451, (1966)
- 57) Belyaev, V. I., Kolesnikov, A. G. and Nelepo, B. A. : “Determination of the rate of radioactive contamination of the Black sea”, Disposal of Radioactive Wastes into Seas, Oceans and Surface Waters, IAEA, P. 381, (1966)
- 58) Belyaev, V. I., Kolesnikov, A. G. and Nelepo, B. A. : “Determination of intensity of radioactive contamination of the ocean based on new data relating to the exchange process”, Proc. of the Third Intern. Conf. of the Peaceful Use of Atomic Energy. Vol. 14, P. 84, (1964)
- 59) Koczy, F. F. : “Natural radium as a tracer in the ocean”, Proc. of the 2nd United Nations Intern. Conf. on the Peaceful use of Atomic Energy, Vol. 18, P. 351, (1958)
- 60) Koczy, F. F. : “The distribution of elements in the sea”, Disposal of Radioactive Wastes, Vol. 2, IAEA, P. 191, (1960)

- 61) Kolmogoroff, A. N. : "Dissipation of energy in locally isotropic turbulence", C.R. Acad. Sci. U.R.S.S. Vol. 32, P.16, (1941)
- 62) von Weizsacker, C. F. : "Das spectrum der turbulenz bei grossen reynoldsschen zahlen", Z. Phys. Vol. 124, P.614, (1948)
- 63) Heisenberg, W. : "On the theory of statistical and isotropic turbulence", Proc. Roy. Soc. A, Vol. 195, P. 402, (1948)
- 64) Richardson, L. F. and Stommel, H. : "note on eddy diffusion in the sea", J. Met. Vol. 5, P.238, (1948)
- 65) Inoue, E. : "On the turbulent diffusion in the atmosphere", J. Meteorol. Soc. Japan (2nd. Ser. ), Vol. 28, P.420, (1950)
- 66) Ozmidov, R. W., : Akad. Nauk. SSR. Vol. 120, No.4, P.761, (1958)
- 67) Joseph, J. and Sendner, H. : Deutsche Hydrogr. Zeitschr, 11, P.49, (1958)
- 68) Craig, H. : "A critical evaluation of mixing rate in oceans and atmosphere by use of radiocarbon techniques", Proc. of the 2nd United Nations Inter. Conf. on the Peaceful Use of Atomic Energy, Vol. 18, P.278, (1958)
- 69) Arnold, J. R. and Anderson, E. C. : "The distribution of carbon - 14 in nature", Tellus, Vol. 9, P. 28, (1957)
- 70) Broecker, W. S., Gerard, R. D., Ewing, M. and Heezen, B. C. : "Geochemistry and physics of ocean circulation", Oceanography (ed. by Sears, M.), American Association for the Advancement of Science, P.301, (1961)
- 71) Ferguson, G. J. : "Reduction of atmospheric radiocarbon concentration by fossil fuel carbon dioxide and the mean life of carbon dioxide in the atmosphere", Proc. Roy. Soc. 243A, P. 561, (1958)
- 72) 三宅泰雄、他 : "放射化学ハンドブック", 朝倉書店, P.414, (1965)

- 73) "Report of a meeting of United Kingdom and United States scientists on biological effects of radiation in oceanography and fisheries," Natl. Acad. Sci., Natl. Research Council, (1956)
- 74) Craig, H. : "Disposal of radioactive wastes in the ocean : The fission product spectrum in the sea as a function of time and mixing characteristics," The Effect of Atomic Radiation on Oceanography and Fisheries, Natl. Acad. Sci., Natl. Research Council, Publication No. 551, P. 34, (1957)
- 75) Prichard, D. W. : "The application of existing oceanographic knowledge to the problem of radioactive waste disposal into the sea," Disposal of Radioactive Wastes, Vol. 2, IAEA, P. 231, (1960)
- 76) 猿橋勝子 : "放射性物質の海洋汚染," 原子力工業, Vol. 10, No. 7, P. 13, (1964)
- 77) 猿橋勝子 : "放射性廃棄物の深海投棄と海水の循環," 原子力工業, Vol. 13, No. 9, P. 27, (1967)
- 78) Carritt, D. E. et al. : "Radioactive waste disposal into Atlantic and Gulf Coastal waters", National Academy of Sciences - National Research Council, Publication No. 655, (1959)
- 79) "Disposal of low level radioactive waste into pacific coastal waters," NAS - NRC, Pub. No. 985, (1962)
- 80) 市川竜資 : "海洋放射能汚染の防護," 保健物理, Vol. 3, P. 60, (1961)
- 81) 南部祥一 : "放流汚水の拡散希釈特性に関する基礎的研究", 土木学会論文集, 第59号, (1958)
- 82) Brooks, N. H. : "Diffusion of sewage effluent in an ocean current", Waste Disposal in the Marine Environment, Pergamon Press, (1960)

図 4-1  
ろ過装置の概略

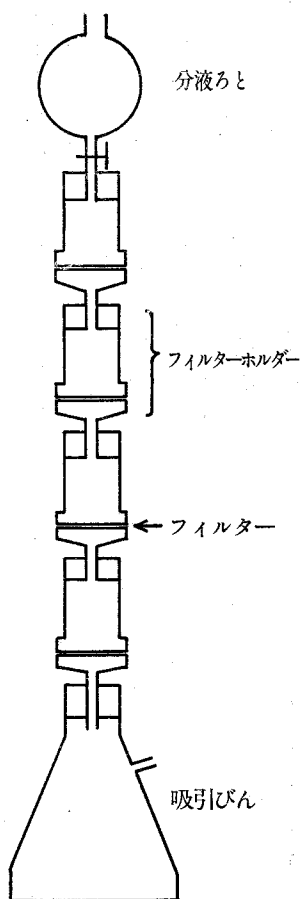


図 4-2 懸濁物による  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{95}\text{Zr}$ ,  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{144}\text{Ce}$  の蓄積

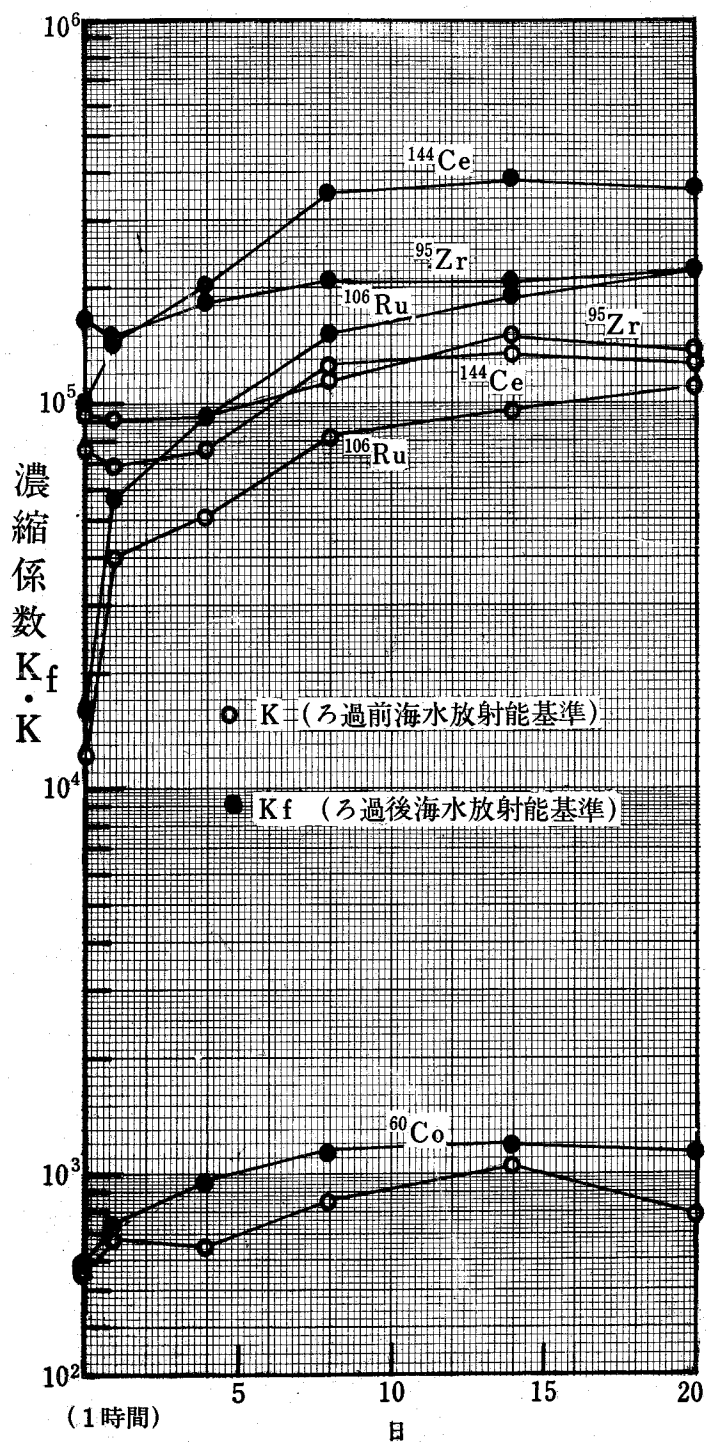


図4-3 各分画における $^{90}\text{Co}$ の蓄積

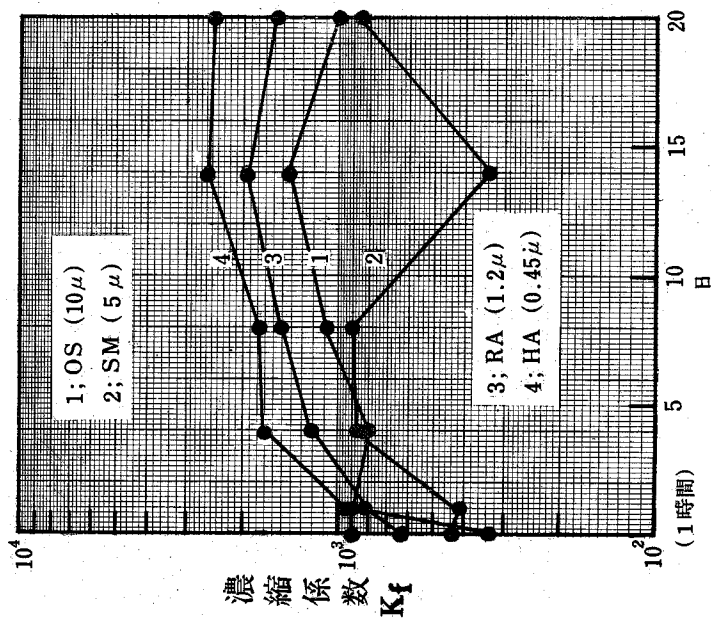


図4-4 各分画における $^{90}\text{Zr}$ の蓄積

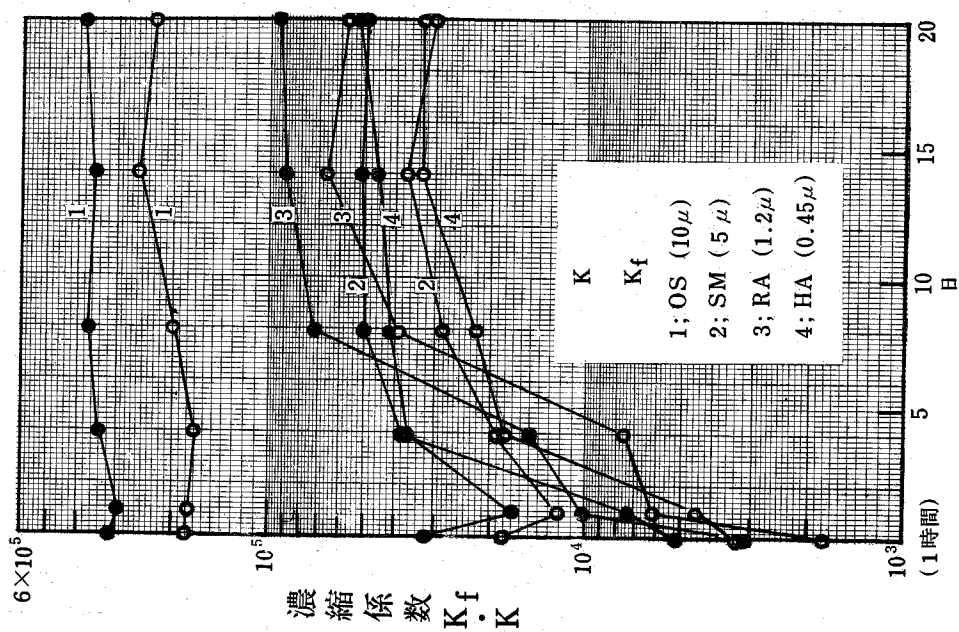


図4-5 各分画における $^{106}\text{Ru}$ の蓄積

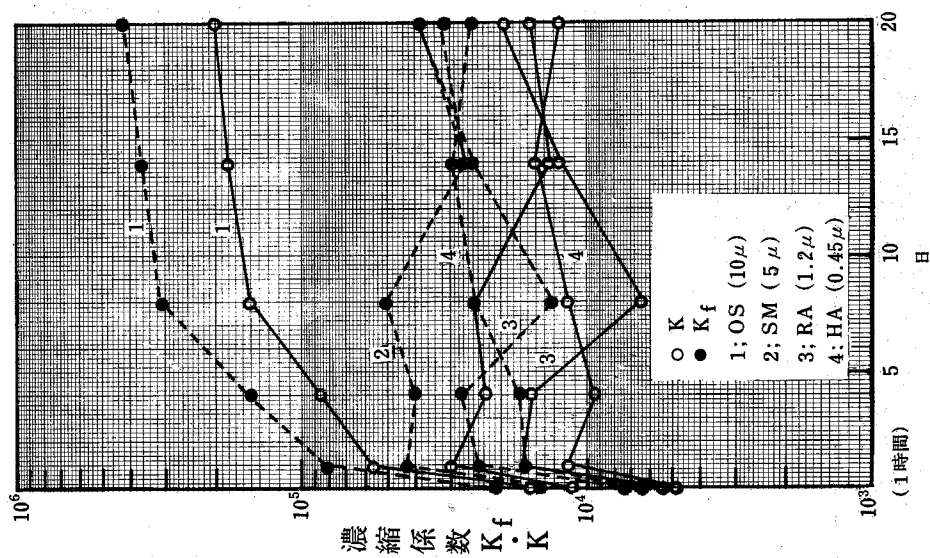


図4-6 各分画における $^{144}\text{Ce}$ の蓄積

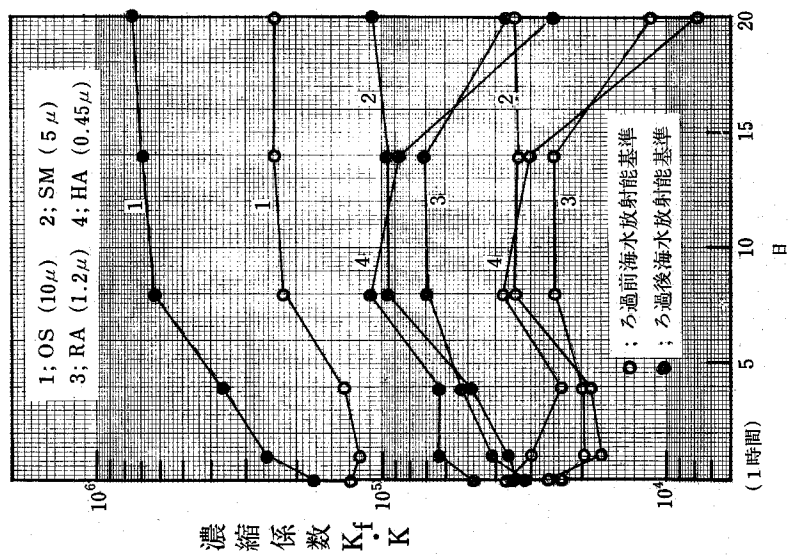


図 4-7 Millipore filter HA(0.45 $\mu$ )  
による RI 捕集率

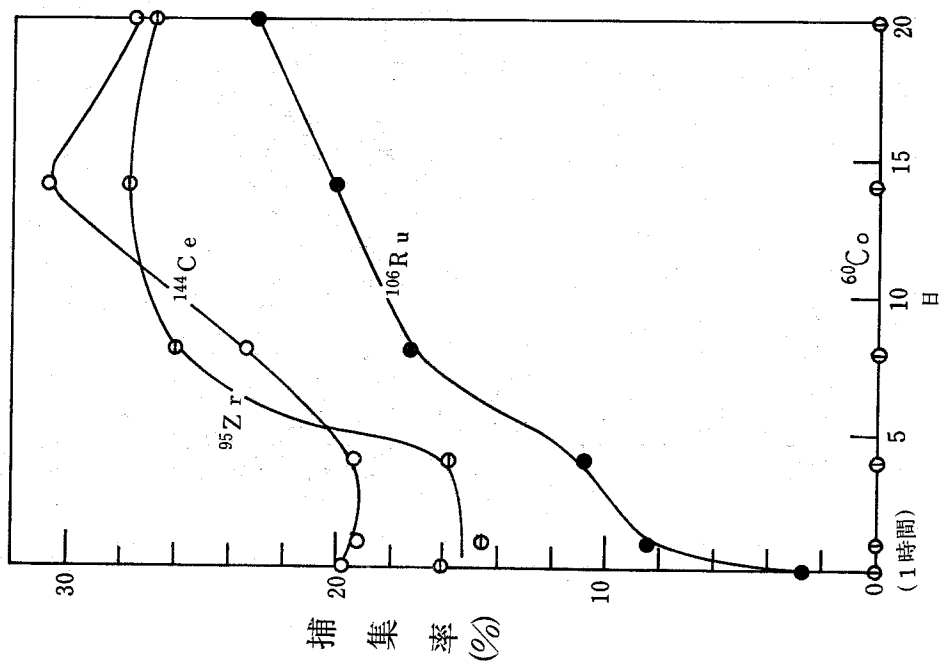


図 4-8  $^{60}\text{Co}$  の分画捕集率

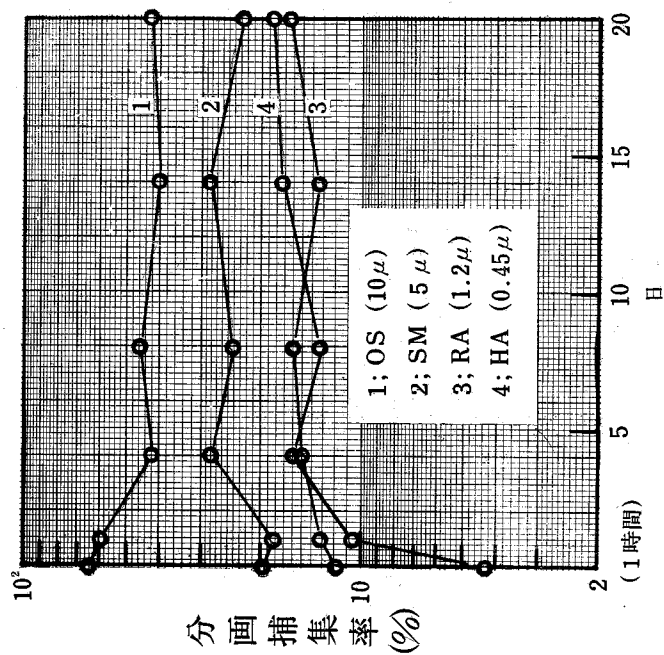


図 4-9  $^{95}\text{Zr}$  の分画捕集率

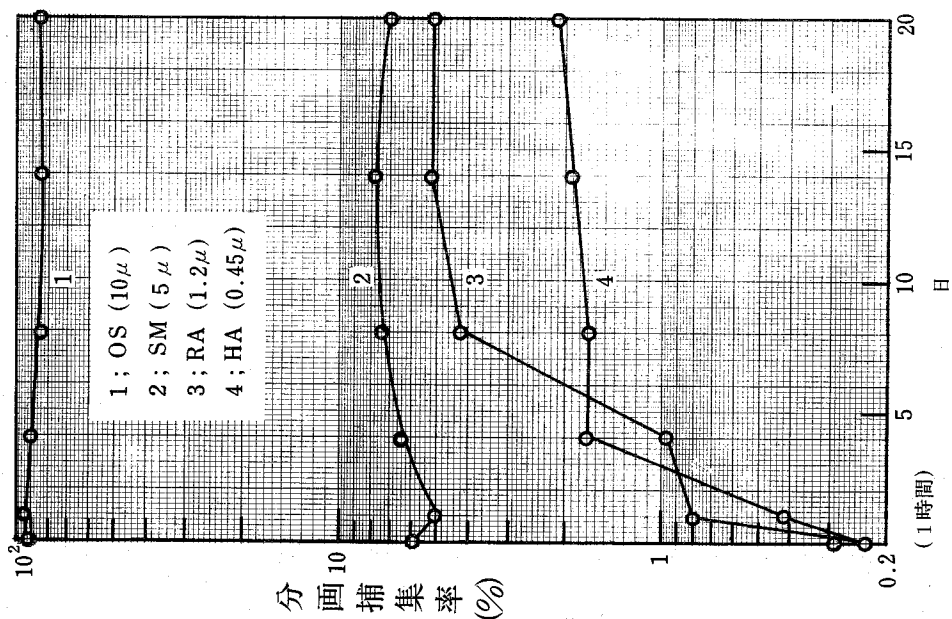


図 4-10  $^{106}\text{Ru}$  の分画捕集率

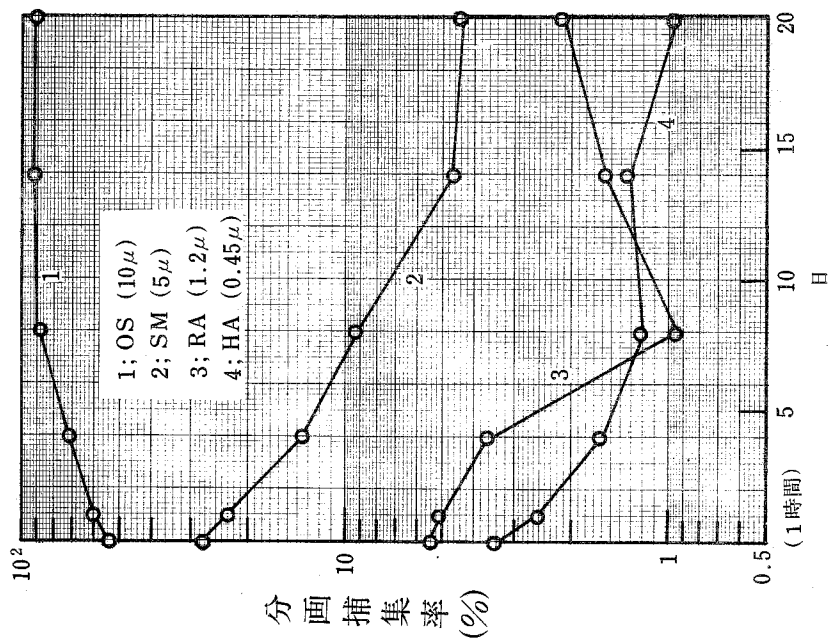




図 4-11  $^{144}\text{Ce}$  の分画捕集率

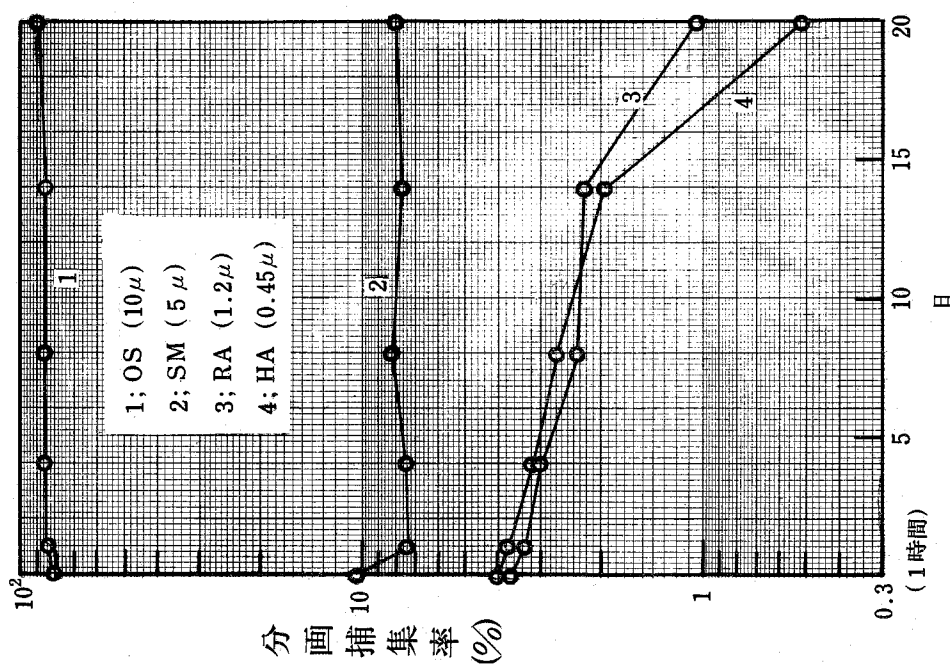


図 4-12 大洋の中央部における水温と塩素量の鉛直分布

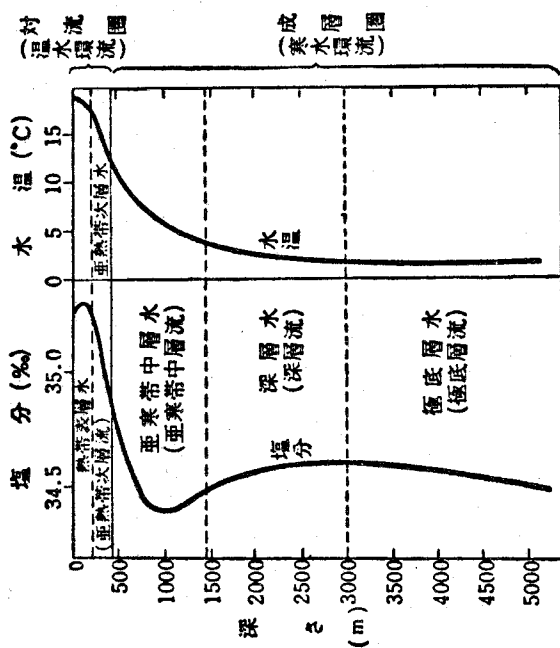


図 4-13 海洋における深層海水の大循環

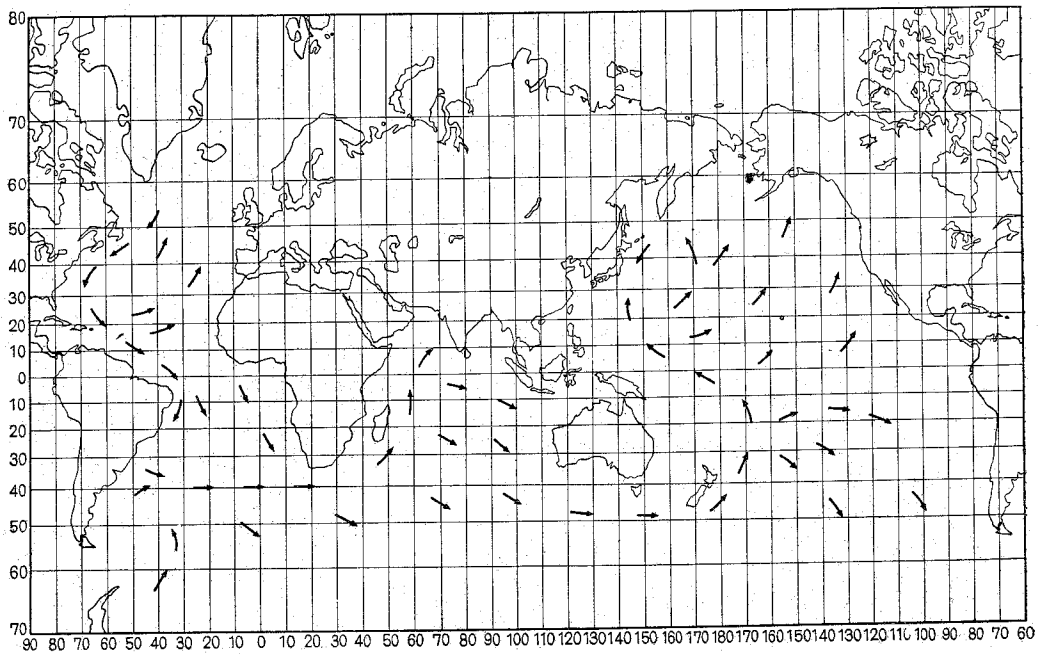


図 4-14 海洋の鉛直安定度

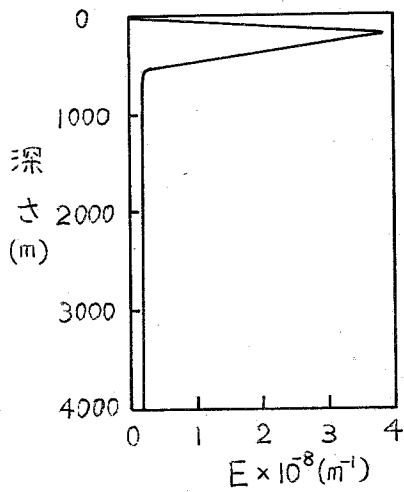


図 4-15 大西洋における鉛直拡散係数と鉛直流速

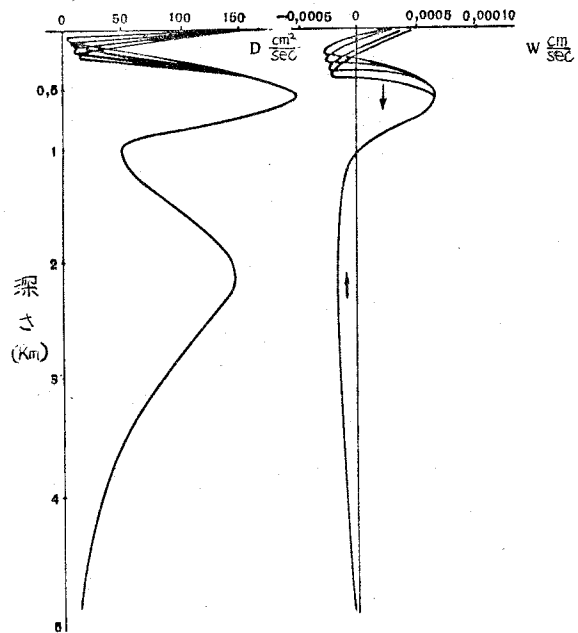
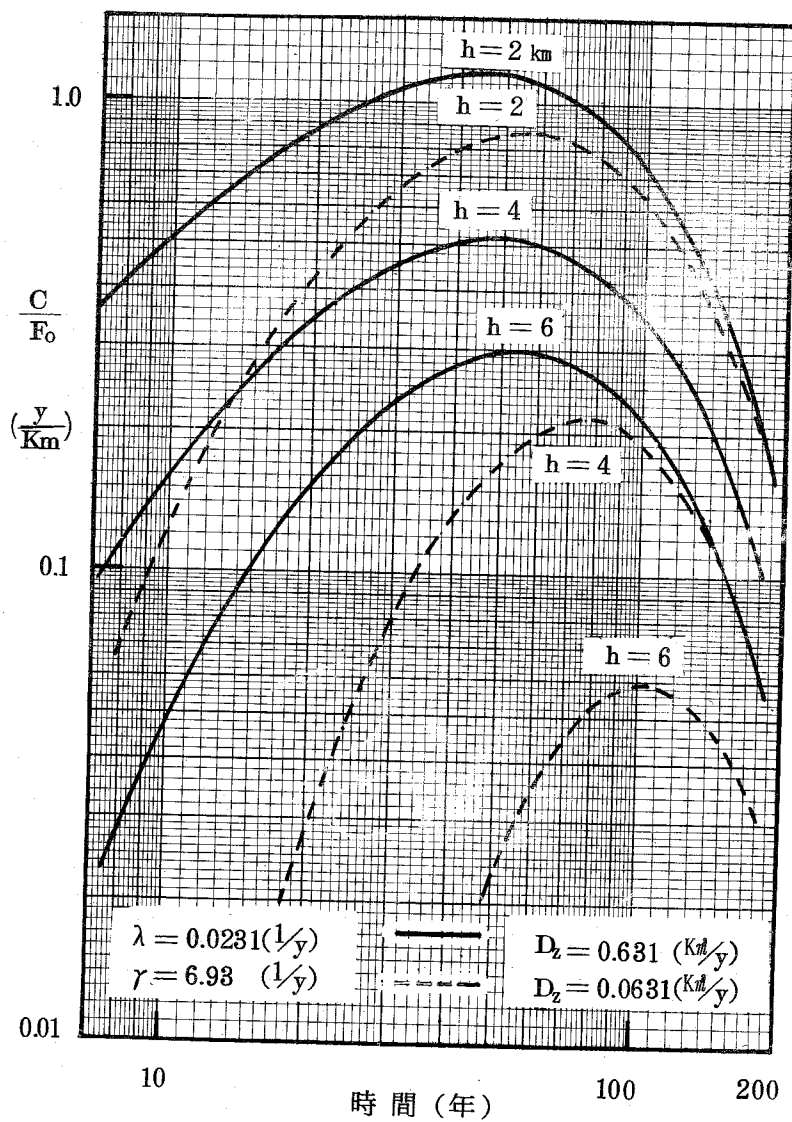


図4-16 非定常鉛直輸送による表層の  $C/F_0$



## 第5章 水産生物による放射性核種の濃縮に関する研究

### 第1節 概 説

#### 1-1 緒 言

放射性廃棄物の最終的処分場の一つとして海洋環境が選ばれている理由は、一つには海洋はきわめて広大で、物理的に大きな包蔵容量を有し、放射性廃棄物の希釈処分の目的には最良の条件を提供しているからであり、また一つには、人間の生活環境から隔離された場を有し、放射性廃棄物の隔離処分の場として有望視されているためである。しかし、海洋には希釈、隔離の目的に反する生物・物理・化学的な濃縮、輸送の機構が存在している。物理・化学的な濃縮、輸送の現象については前章で解説した。海洋における放射性核種の生物学的な濃縮、いわゆる水産生物の放射能汚染は水産資源に対して影響を及ぼすとともに、動物性蛋白資源としての水産生物の価値を低下せしめ、また人間の食用に供せられる場合は、直接的な、あるいは間接的、遺伝的な放射線学的影響をもたらすものであって、動物性蛋白源の大部分を水産資源に依存している我国においては、水産生物の放射能汚染は、その程度によっては国民の死活問題ともなりうる重要な問題である。1954年3月に行なわれたビキニ環礁における核爆発実験の後、数ヶ月にわたって大量の汚染まぐろが水揚げされた事件は、水産資源の価値に対する放射能の影響を始めて認識させるものであった。同時に海洋環境に不用意に放出された放射性物質は、海洋が広大なるがゆえに人間の管理しうる限界をこえ、予期せぬ事態をもたらしうることをも教えるものであった。原子力産業の発展にともない、放射性廃棄物の海洋への処分は必須であると考えられるが、その実施にあたっては、放射性核種の生物学的濃縮性や、その機構のじゅうぶんな理解のうえに立って、安全性の高い処分行為を目指さなければならない。

こうした観点から本章では、放射性廃棄物の深海投棄にともなう水産生物の放射能汚染という限られた問題だけではなく、さらに一般的な処分行為に由来する諸問題をも見渡しながら、放射性核種が水産生物へ移行する生理学的、生態学的経路や生物体における濃縮に関してまず定性的に考察し、さらに定量的な検討を加えようとするものである。

## 1-2 水産生物の放射能汚染とその影響

水産生物の放射能汚染によって生じる影響は、生物学的なものから社会・経済的なものまで含めて多岐にわたるが、通常重要とされる生物学的影響に限定すれば、このうちでも主なものは次に述べるような直接的、間接的影響であると考えられる。

第1は、水産生物への直接の影響である。水産動物の卵や植物の発生初期の細胞分裂の盛んな時期に、生物体内に放射性核種が摂取され内部から、あるいは環境水中から直接に放射線の照射を受けることによって、初期の発生に異常を起し、发育障害を起すことがある。放射線が細胞分裂に影響を与えるということはすでに知られているが、水産生物の卵や幼生の場合は、環境水の放射能汚染によって体内外から同時に放射線照射を受ける状態にある。実験によると、100レントゲン照射で、明らかに发育障害の程度が対照群に比べ増大する<sup>1)</sup>といわれるが、こうした影響は水産生物個体に対する影響であると同時に水産資源への影響としても考慮されねばならない。たとえば放射性廃棄物の投棄処分を、うなぎなどの特定の魚の産卵場において行なうことは、資源に対する影響を無視することになるであろうし、同様な理由により、湾や沿岸の産卵場や稚魚の成長場において放射性廃棄物の放出処分を実施する場合は、これを十分に規制し管理せねばならない。

第2は、水産物が食用に供されるため、人間に放射線の内部照射を与えるという間接的な影響である。1963年度の統計によれば、世界の水産業は年間3600万トンの収穫を上げ、将来1億トンにまで増大するものと推定されており、特に海産魚の魚獲高は急速にのびている。地域的にはアジア地域各国での収穫高が全体の50%を占め、中でも日本の収穫が最大であり、さらにこれは我国における蛋白総供給量の約17%、動物性蛋白供給量の約59%を占めている<sup>2)3)</sup>。我国の場合、このように蛋白供給源としての水産生物の利用度はきわめて高く、したがって水産生物が汚染される場合は、これらを通して放射性核種を取り込むことによって、内部照射を増大せしめる可能性が比較的高い。放射線の内部被曝は外部被曝と同様に直接的な影響障害を及ぼし、また、低線量の被曝であっても長期にわたる場合は、遺伝的な影響までも問題となる。

## 1-3 従来の研究の概要と問題点

水産物の放射能汚染に関する研究は、核爆発実験や放射性廃棄物の処分による環境水の汚染の問題に関連して急速に進歩しつつあるが、Radio-ecologyとしての学問分野における歴史は比較的浅く、多くの未知の問題が残されている。この分野における研究の内容を分類すると、

- 1) 水産生物による放射性核種の濃縮性の実態と能力
- 2) 水産生物への放射性物質の移行に関する生物・物理化学的な諸機構
- 3) 環境水中の放射性核種の移動や分布に関する水産生物の役割
- 4) 水産生物に対する放射線生物学的影響
- 5) 水産生物集団に対する放射線遺伝学的影响

などに分けられるが、通常は、環境水の放射能汚染が、水産生物を経由することによって人間に与える放射線学的な影響が第1の問題であり、こうした観点からすれば、1)～3)の諸問題がまず重要視されなければならない。

第1点に関しては、核爆発実験や放射性降下物による、また原子炉、核燃料再処理工場からの放射性廃水の放出にともなう環境の汚染調査の一環として水産生物の汚染の実態が調べられている。すなわち、Vikini Eniwetok 環礁、Christmas島などにおける一連の核爆発実験にともなう調査<sup>4)~7)</sup>や、またその後の日本近海を含めた広範囲にわたる調査の諸結果が報告されている<sup>8)</sup>。さらに米国では Savanna River<sup>9)</sup>、Oakridge<sup>10)</sup>、Hanford<sup>11)</sup> など、英国では Windscale など<sup>12, 13)</sup> において、原子炉冷却水あるいは核燃料再処理廃水の処分地先の調査が、このほかスウェーデン<sup>14)</sup>、イタリア<sup>15)</sup>、カナダなどにおいても同様な調査が行なわれている。

また実験室的な研究として各種水産生物の組織や器官についての放射性核種の濃縮係数 (Concentration Factor) の測定、濃縮係数に対する支配的環境因子の検討など、比較的多くの研究が進められ成果も得られているが、これらについては次節においてさらに詳しく述べる。第2点に関しては、定常的な汚染状態にある環境水中の放射性核種が、水産生物へ移行する動的な機構の解析が主眼となっている。これに関する研究内容も詳しくは次節にゆずるが、こうした機構は多くの場合、いわゆる "exponential law" によって表現しうることが明らかにされ、同時にそれを実験的に定式化する試みが進められている。しかしながら、機構を表現する諸係数の意味、それらの関連性などに関する理論的裏づけは必ずしも明確ではない。さらに、水産生物の食物循環にともなう生物間における放射性核種の移行、一般的には非定常的な汚染状態にある環境水中の放射性核種が、水産生物へ移行する機構、また第3点に示した問題などに関しては、定性的な論議<sup>16) 17) 18)</sup>を別とすれば、系統的な研究はきわめて少ない。

放射性物質による環境水の汚染が水産生物を経由し、人間におよぶ過程を把握して放射性廃棄物の処理処分を常時管理しようとし、また突発的な汚染の事態に対する安全対策を講じようとする放射線衛生工学上の見地からすれば、環境水中における放射性物質の物理的な輸送現象との関連のもとに、環境水、水産生物間の移行に関する上記のような諸問題が、早急に解明されねばならない。

## 第2節 汚染経路と濃縮性に関する定性的考察

### 2-1 環境水中放射性核種の水産生物への移行経路

環境水中に混入した放射性核種が生物へ移行する経路には、大別して直接的汚染(Direct contamination)、間接的汚染(Indirect contamination)といわれるものがあるが、自然界では一般にこれらは同時に並行して起こりうる。

#### 2-1-1 直接的汚染経路

直接的汚染とは、環境水中の放射性核種が鰓膜、消化器上皮、体表皮(特にヒレの部分)、植物体表皮など生物体内外の表皮を通して血液や体液中に入り、生物体の組織や器管にとり込まれるとともに、過剰分が排泄される過程をいう。水産生物の体表における汚染は、汚染された環境水に接触すると同時に生じるが、問題とする器管や組織に達する間、またこれらから体外へ排泄される間には速度過程が存在し、体表の汚染と体内の汚染とは時間的なずれが生じる。また環境水中の放射性核種は、生物体内の組織や器管に等分に摂取されることはなく、核種と組織器管との親和性の程度によって差別的に摂取蓄積され、一般にその濃度は、核種、生物種、器管や組織の別によって異なり、また環境水中の濃度によっても異なる。

上記のような過程や機構を考えるためには、個々の水産生物の生理機構が十分に解明される必要があるが、現在のところ不明な点が多い。

魚類については、放射性核種をはじめ多くの無機塩類が体内へ移行し排泄される過程を、魚類がもつ浸透圧の調節作用によって幾分は説明することができる<sup>19)20)</sup>。海産の無脊椎動物は一般に海水と同じ浸透圧を保っているが、魚類は海産板鰓魚を除けば淡水より高く、海水より低い浸透圧を保っている。すなわち淡水魚は外囲水より高い塩類濃度を維持し、海水魚は低い濃度を維持しているが、このような浸透圧の調節は、まず淡水魚の場合は次のような機構で行なわれている。すなわち、体表は多少とも塩類と水に対し透過性があるため、水が体内に浸透し塩類が外部へ出るが、これを補うのは鰓と腎臓であり、鰓は低圧の外囲水から無機物を吸収する機能を持ち、尿と体表からの塩類の損失とを補う。一方腎臓は血液より低圧の尿を比較的多量に排泄し、体内の水の排除を行なう。したがって淡水魚の場合は、無機塩類は鰓から吸収されて体表から排除されるという過程をとる。これに対し海水魚は、外囲水よりかなり低圧の体液をもつので、その調節は淡水魚とまったく逆に行なわれる。すなわち体表より塩類が入り水が多少失なわれるが、これを補うために鰓からは塩類を排除し、また排泄する尿は、体液よりわずかに低圧かほとんど同じ浸透圧でかつ量が少ない。さらに口から海水を飲み、消化管から吸収して水を取り入れ、浸透圧を維持する上に必要でない塩類は鰓から放出している。したがって海水魚の場合は、無機塩類は体表と消化管から体内に入

り、鰓から排除されるという過程をたどる。しかし、以上のような過程は海水中に見られる  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$  などの溶存する多量成分のものについて推定できても、通常、極微量成分で存在する放射性核種、コロイド状の核種および無機物の場合には、必ずしも上述の経路をたどるとはいえない。

水産生物の体内に入った無機物のうち、特定のものが特定の組織や器管に濃縮、利用されるという現象は、水産生物の無機物代謝ときわめてつながりが深い。水産生物と無機物との関係は、核爆発実験や放射性廃棄物の放出により、水産生物が汚染されることになって問題とされ、研究されつつあるのが現状である。無機物のうちでも  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{P}$ ,  $\text{Ca}$  など代表的な元素の生理学上の役割や体内における挙動については、比較的多くの知識が得られている。 $\text{Na}$  や  $\text{K}$  は細胞内の酸塩基平衡維持や浸透圧調節作用に、また  $\text{K}$  は糖質代謝に関与する。これらは血液と挙動を共にするが、 $\text{K}$  は組織の構成元素としても存在する。 $\text{P}$  は体内で無機リン酸塩および有機化合物のリン酸エステルの形で存在し、骨組織の形成やリン脂質、核酸、リンたんぱく質の形成などに用いられ、多くの重要な代謝作用に関与している。 $\text{Ca}$  は  $\text{P}$  とともに石灰化し、リン灰石  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCO}_3$  に類似した骨組織の無機成分を形成するとともに、酵素共同因子としての役割も果たしている。 $\text{Fe}$  はヘモグロビン鉄を形成して酸素の輸送と酸化反応、すなわちエネルギー代謝に関与している。 $\text{Mg}$  はクロロフィル中に存在し、 $\text{ATP}$  反応における酵素共同因子の役割ももつ。いっぽう他の多くの微量元素については、その役割の不明であるものがほとんどであるが、 $\text{Mn}$  や  $\text{Mo}$  は酵素共同因子、 $\text{Zn}$  は加水分解および脱水素酵素の共同因子の役割をもち、 $\text{Cu}$  は酵素運搬体、酸化酵素と共にあり、 $\text{Co}$  は  $\text{B}_{12}$  中に 3 価のイオンとして存在することなど<sup>21)</sup> は明らかにされつつある。

水産生物の無機物代謝に重要な役割を果たしている器管としては、人体におけると同様に副腎、甲状腺、生殖腺などのいわゆる内分泌腺があげられ、これらの機能が放射性核種の摂取・排泄の機構にも大きな影響をおよぼすと推定されている<sup>22)</sup>。たとえば  $^{131}\text{I}$  については甲状腺機能が、また  $\text{Sr}$  の代謝の場合には  $\text{Ca}$  代謝上重要な役割を果たしている生殖腺機能が重要である。これらに深くふれることは目的ではないが、一般的にいて、微量元素の代謝と器管との関係も、今後の研究に待つ点が多い。

#### 2-1-2 間接的汚染経路

間接的汚染は直接的汚染によって生じた汚染生物を、水産生物が経口的に摂取することによって起こるものを意味し、放射性核種は食物連鎖の経過にしたがって転移していくとともに、その過程における各生物についてみれば、消化器上皮を通して生物体組織、器管への摂取および排泄が行われる。



食物連鎖<sup>20),23)</sup>は、水産生物の生存環境の規模や生物種、生物の食餌習性によって異なるが、淡水域と海洋では、後者における生産力はきわめて大であり、したがって食物循環もまた複雑である。海洋においては、植物性プランクトン(Phytoplankton)は海水中に溶存する珪酸塩、りん酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩などの無機栄養塩類を摂取して有機物を合成し、また太陽エネルギーを利用して二酸化炭素から炭水化物を合成しており、海の栄養の第1次生産者といわれているが、珪藻などの植物性プランクトンは、光や栄養塩などの豊富な条件下ではきわめて大きな増殖力を有し、また体の単位体積に対する体表面の割合が大きいために、微量の栄養塩や放射性核種を高率に吸収する。これら植物性プランクトンは主として動物性プランクトン(Zooplankton)、またある種のろ過食性動物(Filter-feeder)に食餌されるものであって、これらに対しては食物連鎖における前段の餌料生物である。遊泳生物(Nekton)のうちでも魚類はその稚魚時代には珪藻類によって成育するものが多く、いわしなどは成体においてもほとんど珪藻のみを食餌として成育する。また底生生物(Benthos)のうちでもかきその他の軟体動物、または他の無脊椎動物の多くが珪藻類を主食としている。

動物性プランクトンは、植物性プランクトンや微量な動物性プランクトンを介して経口的に放射性核種を摂取するとともに、海水中から直接的にも摂取する。動物性プランクトンの食餌習性は種類によって異なり、消化、同化の過程も、元素の種類に対して選択的であるといわれる<sup>24)</sup>。動物性プランクトンは、にしん、いわし、さば、ぶじつぼ、二枚貝などのろ過食性の小形魚類や貝類によって食餌され、さらにこれらは、かつお、まぐろなど大形の捕食動物(Predator)に食餌される。小形魚類でも底生性のものは、植物性プランクトンによって成育した無脊椎動物、または他の小魚を食餌し、さらにたら、ひらめ、えい類のような大形捕食動物は、にしん、さば、その他の魚類、大形の底生生物などを食餌する。

また海藻類は、植物性プランクトンと同様に海水中に溶存する栄養塩や無機物を摂取し、光合成を行なって成育するが、太陽光線のエネルギーを必要とするところから、水深の小さい沿岸帯に定着し、沿岸の海藻食動物(巻貝やかに、えび、端脚類、等脚類など甲殻類)によって食餌される。

さらにまた、海の表層で生産されたプランクトンや遊泳生物、底生生物のうち、あるものは生きたまま、あるものは死骸となって海底にたまり、無機物への分解過程にある状態で海底の砂泥と混合した、いわゆるデトリタス(Detritus)を形成する。これは濃縮された栄養源として海洋細菌、原生動物などに摂取され、さらにこれらの小形生物とデトリタスとの混合物は、大形のデトリタス捕食動物(Detritus feeder, 掃除動物: Scavengerともいわれる。)、特に底生性の無脊椎動物の重要な餌料となる。1957年度に水産研究所が行なった日本近海の海洋生物

海底沈澱物の調査によれば、相模湾 2000m の海谷で採取したカンテナマコには、自然放射能を上まわる相当量の Co, Mn, Ru, Fe, Ce などが検出されているが、これはデトリタス中の放射性核種を摂取濃縮したものと考えられている。

以上のようにして食物連鎖が形成されているが、しかし実際には海洋における食物関係はきわめて複雑であり、海洋の生態区分に応じてそれぞれ独自の食物連鎖が形成され、さらにこれらの各系列は互いに密接な結びつきをもってさらに大きな食物循環 (Food cycle) を形成している。こうした様子を図 5-1 に示す。

間接的汚染の場合は、上記のような複雑な食物連鎖の経過にしたがって放射性核種は転移し、その速度、転移量は、食物連鎖の各段階において生物が消化器上皮を通して放射性核種を摂取する速度と体内における濃縮性、また前段汚染生物を食餌する頻度、量などの食餌習性によって決まる。一般的にいて、食物順位の低いものほど早期に、高いものほど後期に汚染が生じるが、その濃度は必ずしも低順位のものが高いとは限らない。

## 2-2 水産生物による放射性核種の濃縮性と濃縮係数

### 2-2-1 生物による元素の濃縮と選択性

生物はその生理学的な必然性から、放射性、非放射性にかかわらず、ある種の元素に対して選択性をもっており、したがってその生物の生存する環境の化学組成と異なった組成をもつことはすでに指摘した。生物体における最も特徴的な元素は、C, H, O, N, P などいわゆる親生 (bio-philic) 元素であるが、そのほか、S, Cl, Na, K, F, Mg, Si, Ca など主要な元素であり、比較的少量ではあるが生物の諸機能を維持するうえに必要な元素としては、たとえば Fe, Cu, B, Mn などが知られている。そのほか多くの微量成分も存在するが、これらについては実際に生物の生理学的機能を発揮するうえに必要な不可欠なものとしてではなく、単に夾雑物として摂取されると考えられるものもあるが、一般にそのいずれであるかは明確でない場合が多い。すべての食物には微量の Rb, Cs が存在するが、これらの場合は不可欠のものとして存在するというよりも、植物が栄養に不可欠の K を吸収する際には、同族元素である Rb, Cs を選択的に除外することが困難であるためであると説明されている<sup>25)</sup>。

このように、生物の必要成分摂取の濃縮の選択性には限界があって、生物体にとって必ずしも必要ではない元素も、それが環境や食餌物に存在する場合には生物体内に摂取される。したがって生物体を構成するものはすべて生物体の生存に必要なものであるというわけではなく、環境条件を反映して、同種の生物でもその生体中の元素含量が異なることになる。すなわち、生物体の元素組成は、生物

体の選択的要素摂取能力と、環境の元素組成との2因子によって影響を受ける。

前章表4-1にKrumholz, Goldberg, Borouhgs によって与えられている海水の元素組成を示したが、これらの値は、空間的、時間的にも変動し、また微量成分についてはまだ確かでなく訂正されるべきものもあるが、いずれにせよ海水中にはPuのように人工的に作られる元素を除けば、ほとんどの元素が存在するといっても過言ではなく、今後、分析技術が進歩すれば、おそらくすべての元素が検出されるものと考えられる。

これらの元素は、海水中ではイオン状、溶解性の化合物や無機、有機の微粒子状で存在し、すべてが海洋環境の生物によって利用される形態とはいえないが、あるものは水産生物によって選択的に摂取濃縮され、または夾雑元素として体内に存在する。

表5-1 海洋生物中の元素の存在量<sup>24)</sup>(mg/g of biomass)

生物 元素	海 洋 藻 類	植 物 性 プランクトン	動 物 性 プランクトン	魚 類	濃 縮 比 (イタリック体は最も 一般的な値)
含水量	80 %	90 %	80 %	75 %	
N	5	4.3	20	30	50000 to 300,000
Na	10		3	1	0.1 to 1
K	8		3	3	10 to 20
Cs	$5 \times 10^{-6}$		$2 \times 10^{-5}$	$2 \times 10^{-5}$	1 to 10
Ca	4		1(?)	0.4	1 to 10
Sr	0.15		0.07	0.007	1 to 20
Mg			0.4	0.3	0.3
P	2.5 (?)	0.55	1.6	1.8	10000 to 100,000
S			4	2	4
Fe	0.1	0.1	0.05	0.01	1,000 to 10,000
Ni	0.001	0.001		0.0002	100 to 500
Co					200 to 10000
Cu	0.005(?)		0.006	0.01	1,000 to 5,000
Zn	0.01(?)		0.1	0.025	1,000 to 20,000
Ra	$2 \times 10^{-11}$		$1 \times 10^{-12}$	$1 \times 10^{-12}$	1 to 100
Cd	0.0006				10,000
I	0.01-1		0.0002	0.00015	3 to 20,000
Mn	0.002-0.4	0.0001	0.002		25 to 10000
Al	0.01				20
Ti	0.001				100

表5-1に IAEA がまとめた<sup>24)</sup> 藻類、プランクトン、魚類中の元素濃度の平均値を示すが、多くの元素が種々の濃度で存在しており、海水中の濃度との比 (Concentration ratio) をみると、親生元素である N, P, または Fe, Zn, Co, Cu, I などの重金属が著しく濃縮されている。これらに対し、海水中に多量に存在する Na, Mg は魚類では希釈されており、Ca, Sr, Cs, S などの濃縮性は一般に低い。

## 2-2-2 水産生物—環境水面の元素の平衡関係と濃縮係数

上述したように、環境水と水産生物の間には、一般的にいつて生物の元素選択性や環境条件に応じて元素濃度の平衡関係が成立しているが、こうした水—生物間の元素の量的関係の指標として濃縮係数が用いられている。この指標はまだ必ずしも平衡状態における関係のみを示すものではなく、環境水の中に入った放射性核種が生物体内に移行しつつあるような、平衡への過渡的な段階での量的関係を示すためにも用いられる。

ある安定元素や放射性核種についての、水産生物の組織や器官における濃縮係数  $K$  は、

$$K = \frac{Q}{C} \quad (5-1)$$

で定義される。ここに、 $Q$  と  $C$  とは、問題とする安定元素や放射性核種の、それぞれ生物体の組織、器官内と環境水中との濃度であり、単位体積当り、あるいは単位重量当りの元素量、あるいは放射能強度で表わすことができる。一般には生物体中の濃度は単位重量当りの元素量、放射能強度で表わすが、環境水中濃度も同じ単位で表わせば濃縮係数は無次元数となる。

生物体重量の基準としては、生体重量、乾燥重量、灰分重量のいずれかをとることができる。灰分重量を基準にして求められる濃縮係数は、残留無機物中の元素濃度が環境水中無機物の中の濃度をこえる程度を示し、乾燥重量を基準にとる場合は、生物体の体液や血液を除いた、主として有機成分から成る組織、器官が元素を濃縮する能力の程度を示す。Schoff<sup>26)</sup> は Algae についての濃縮係数を乾燥重量基準で表わしているが、しかし乾燥による水分損失量も同時に測定している。生体重量を基準にとって求められる濃縮係数は、生きた水産生物が環境水中から元素を濃縮する現実の能力を示す。これによると、放射線による水産生物の内部被曝量を計算する場合には、生活状態での計算ができることと、また水産生物を通して人間への移行量を求める場合、水産物量や人間の食餌量は、主として生鮮重量で示されることなどの理由から、ほとんどの場合生物重量を基準に濃縮係数が求められている。また All-Union Hydrobiological Society は生体重量を採用することを決めている<sup>24)</sup>。

(5-1)式は2液相間の物質の分配、あるいはDonnanの膜平衡などの場合と同一の形の式であって、これによると平衡状態下では一定のK値をもつべきであることが暗に期待されている。しかし、物理、化学的な平衡関係と異なって、生物学的平衡には関連する因子が多くて複雑である。したがって、この場合のKは、必ずしも平衡関係を表わす一定数という意味に限定されているわけではなく、Enrichment factor, Accumulation factor, Concentration ratioなどの用語がConcentration factorと同意義に用いられていることからしても、生物による単なる濃縮蓄積の割合を示すという意味合いをも多分に含んでいる。

一方、Fedorov<sup>27)</sup>は、水産生物がもつ濃縮能力を表わす濃縮係数の意味として、1) 水産生物中の全放射能と、自然状態で水産生物が持つ放射能との比、2) 水産生物の放射能と、水産生物が生活するに最も適した海水の一定量中に存在する放射能の初期量との比、をとることを提案している。第1の関係は、水産生物中における人工的な放射能と自然の放射能との比較に役立つが、それ以上の意味はない。しかし第2の関係も、環境水中の放射性核種が、水産生物に移行する割合を示すもので、平衡関係を直接表現するものではない。

### 2-2-3 濃縮の選択性と差別係数

(5-1)式で定義される濃縮係数は、環境水の汚染が人間に及ぼす影響を定量的に把握するうえで最も重要な因子であるが、一方では主として土壌から人間に至る食物連鎖間における放射性核種の動きを推定するうえで、従来より差別係数(Discrimination factor)という因子が考慮されている。<sup>25)</sup>これは特に<sup>90</sup>Srの動きを、これと化学的性質の類似しているCaの動きと比較して推測しようとする試みに関連して提案されたものである。SrとCaあるいはCaとKなどは、化学的性質が似ているとはいえ、その他の物理的、生化学的性質を含めてまったく同一ではない。したがって、自然界のある相からある相への移動の際に、まったく同一の行動をとるとは限らず、いわば選択、差別を受ける。一般に、化学的性質の類似した元素A、Bが、I相からII相へ移行する場合、その差別の大きさを示す因子としての差別係数 $D_{A/B}$ は(5-2)式のように定義される。

$$D_{A/B} = \frac{(C_A/C_B)_{II}}{(C_A/C_B)_{I}} \quad (5-2)$$

これを環境水と水産生物との関係に導入し、I, II相をそれぞれ環境水、水産生物体とすれば、(5-1)式に示す濃縮係数の定義から、水産生物によるA、B両元素の濃縮係数との間に(5-3)式の関係が得られる。

$$D_{A/B} = \frac{Q_A / Q_B}{C_A / C_B} = \frac{Q_A / C_A}{Q_B / C_B} = \frac{K_A}{K_B} \quad (5-3)$$

また A, B 両元素の組合せを、 $^{90}\text{Sr}$  と Ca,  $^{137}\text{Cs}$  と K にした場合、放射性元素、安定元素の濃度をそれぞれ単位体積あるいは単位重量当りの pCi と g で示すと、 $^{90}\text{Sr}(\text{pCi})/\text{Ca}(\text{g})$ ,  $^{137}\text{Cs}(\text{pCi})/\text{K}(\text{g})$  で表わされるものは、それぞれストロンチウム単位 (SrU, strontium unit)、セシウム単位 (CsU, Cesium unit) であるから、上式をもとに差別係数は、次式のように水産生物体内 (添字 b) と環境水中 (添字 s) とにおける元素量をストロンチウム単位、あるいはセシウム単位で表わしたものの比として示されることになる。

$$D_{\text{Sr/Ca}} \text{ (or } D_{\text{Cs/K}}) = \frac{(\text{Sr U})_b}{(\text{Sr U})_s} \left( \text{or } \frac{(\text{Cs U})_b}{(\text{Cs U})_s} \right) \quad (5-4)$$

#### 2-2-4 水産生物の組織や器官、個体、集団間における濃縮係数、差別係数の関係

濃縮係数や差別係数は、基本的には環境水とある種の水産生物のある種の組織、器官との間の特定の元素の量的関係を示すものであるが、こうした考え方を環境水とある水産生物個体との関係、また環境水と多くの生物種から成る水産生物集団との関係にまで拡大して適用することも可能である。いま i という種の水産生物個体 (あるいは水産生物の集団) 中の j という種の組織あるいは器官 (あるいは水産生物の個体)、u という種の安定元素あるいは放射性核種を考えると、これらに対する濃縮係数  $K_{iju}$ ,  $K_{iu}$  の定義やこれらの相互の関係、これらと差別係数との関係などは次のように示される。

##### 1) 水産生物個体の組織、器官 (あるいは水産生物の個体)

$$K_{iju} = \frac{Q_{iju}}{Q_u} \quad (5-5), \quad K_{iju} = K_{iu} \frac{Q_{iju}}{Q_{iu}} \quad (5-6)$$

$$K_{iju} = K_{iu} \frac{q_{iju}}{\rho_{ij}} \quad (5-7), \quad K_{iju} = K_{iju} \times D_{ij}(u/u^*) \quad (5-8)$$

$$K_{iju} = K_{ijm} \frac{S_{iju}}{S_u} \quad (5-9), \quad K_{iju} = K_{iu} \frac{K_{ijm} S_{iju}}{K_{im} S_{iu}} \quad (5-10)$$

$$K_{iju} = K_{ij} \times_u \frac{Q_{iju}}{Q_{ij} \times_u} \quad (5-11),$$

## 2) 水産生物の個体 (あるいは水産生物の集団)

$$K_{iu} = \frac{Q_{iu}}{C_u} \quad (5-12), \quad K_{iu} = K_{iju} \frac{Q_{iu}}{Q_{iju}} \quad (5-13)$$

$$K_{iu} = \frac{\sum_{j=1}^n K_{iju} P_{ju}}{\sum_{j=1}^n P_{ju}} \quad (5-14), \quad K_{iu} = \frac{K_{iju}}{q_{iju}} \rho_{ju} \quad (5-15)$$

$$K_{iu} = K_{iu}^{*} D_i(u/u^{*}) \quad (5-16), \quad K_{iu} = K_{iju} \frac{K_{im} S_{iu}}{K_{ijm} S_{iju}} \quad (5-17)$$

ここに、 $q$ は問題としている組織または器管 (あるいは集団中の水産生物個体) 中に存在するような問題としている放射性あるいは非放射性元素の、水産生物個体 (あるいは水産生物集団) 中のその元素の全量に対する割合、 $\rho$ は組織または器管 (あるいは個体) の、個体 (あるいは集団) に対する重量分率、 $S$ は放射性、あるいは非放射性元素の、それおよび他の放射性あるいは非放射性元素の総量に対する割合、 $m$ は数種の放射性あるいは非放射性元素の混合物、 $n$ は組織あるいは器管 (あるいは個体) の数、 $j$ と $j^{*}$ とはたがいに異なつた組織あるいは器管 (あるいは異なつた個体) を、 $u$ と $u^{*}$ とはたがいに異なつた放射性、あるいは非放射性元素を示す。

(5-9)、(5-10)、(5-17)式には、混合元素に対する濃縮係数が含まれるが、これらの式は環境水中、生物中における混合元素の定性的、定量的組成が明らかである場合のみ適用することが可能である。

### 2-2-5 濃縮係数の測定法と問題点

水産生物による元素の濃縮係数については、環境における実測値、実験室的な測定値が多く報告されているが、それらの測定法は、以下の4つの方法に分類できる。

#### 1) 安定元素の分析による方法

すでに2-2-1において述べたように、自然の状態にある環境水および水産生物中の安定元素の濃度を分析測定する方法である。

Vinogradov<sup>28)</sup> や Goldberg<sup>29)</sup> などによって分析が行なわれており、IAEAがまとめた結果は表5-1に示したが、このほか Polikarpov<sup>30)</sup> は、多くの研究者による測定結果を各元素について、生物種、組織、器管別にまとめている。ただし、元素の種別のみで、Y、Ce

などの重要元素を含む第3属元素、Zrをはじめとする第4属元素、第6属元素のうちのU、Pu、第8属元素ではRuなどについての分析結果は皆無に近い。

この方法は、自然状態で環境水と水産生物との間に選せられている元素の平衡関係を知るためには最良の方法であり、また環境水の放射能汚染が、水産生物を通じて人間に与える影響を評価するうえで、環境水の放射能汚染が長期的な、また広範囲での水産生物の汚染に対して、食物連鎖を通じた移行もじゅうぶん平衡に達している場合を問題とするときには、もっとも有効な指標を与える。多くの場合、環境水中に放出される放射性核種の比放射能は高く、もともと環境水中に存在する安定同位元素の量に比較して無視できる程度であるから、じゅうぶん時間が経過すれば、同位体交換によって放射性核種と安定同位元素とは同一存在状態を示すようになるであろう。このような場合には、安定元素について求めた濃縮係数は、放射性核種についても適用されるものと考えてよい。しかし、 $^{238}\text{Pu}$ 、 $^{239}\text{Np}$ や他の放射性核種のように、人工的につくることが可能であっても天然には存在しないようなもの、また上述のY、Ce、Zr、Uなどのように、環境水中、生物体中の濃度の分析が困難なものについては、当然他の方法によらざるを得ないし、また過渡平衡の場合の濃縮係数を知りたいとき、すなわち、放射性核種が環境水中に移行してから比較的短時間内のことを問題とする場合も同様である。

濃縮係数を安定元素定量法によって求める場合の最大の難点は、元素が濃縮されている水産生物体内元素の定量は別としても、環境水中の微量元素には定量の困難なものも多く、また定量には誤差が伴いやすいことである。海水の場合では、前章表4-1によれば通常問題となる元素の濃度は、 $10^{-4}$  ppm以下のものが多いが、海水の分析に適用できる分析法のいわゆる至適感度といわれるものは、試料中の濃度として $10^{-1}$ から $10^{-7}$  ppmまでが限度とされている。したがって十分な精度のもとで定量分析を行なうためには、元素によっては数千倍、またはそれ以上に濃縮した試料を調整する必要がある。通常、濃縮は蒸留脱水、結晶化、共沈、溶媒抽出、吸着やこれらの組合せ法によって行なわれるが、これらの濃縮操作に誤差の原因が生じやすい。

## 2) 放射性廃液処分地点における放射化学的分析による方法

長期間にわたり放射性廃棄物の処分が行なわれた環境では、環境水と水産生物中との放射性核種の分析によって濃縮係数を求めることが可能である。たとえばOak Ridge国立研究所の周辺地域については、radio-ecologicalな研究調査がよく行なわれており、Davis他<sup>10), 32)</sup>は、水中の $^{137}\text{Cs}$ 濃度と比較して求めた種々の生物についての濃縮係数と食物連鎖との関連を、図5-2のように求めている。またFoster他<sup>11), 33)</sup>は、Hanford原子力施設のプルトニウム生産用大型炉からの冷却水が処分されているコロンビア河のWhite fishについて、汚



染状況を測定し、 $^{32}\text{P}$ 、 $^{24}\text{Na}$ 、 $^{65}\text{Zn}$ の濃縮係数が大きいと報告している。Harvey<sup>9)</sup>は、Savanna River 原子炉の冷却水中の藻類やBluegill(まんぼう：sunfish)について、 $^{65}\text{Zn}$ 、 $^{89,90}\text{Sr}$ 、 $^{134,137}\text{Cs}$ の濃縮係数を測定しており、Krumholz 他は、汚染された湖水中のBluegillの $^{137}\text{Cs}$ の濃度係数を測定している。

このような、放射性廃水処分地点での環境水と水産生物との汚染調査の結果から求められる濃縮係数は、現実の汚染をとらえている点で意義深い、一方、環境水中の放射性核種の濃度は、排水量や河川流量によっても大きく変動し得るものであって、必ずしも一定ではなく、したがって得られた濃縮係数が環境水と生物との間の平衡関係を示すものであるか否かには大きい疑問が残る。

### 3) 放射性降下物をトレーサーとする放射化学的分析による方法

上述の方法と類似の考え方によるが、海水中および海洋生物中に現存する放射性降下物の濃度を分析して濃縮係数を求める方法も試みられている。現状における海洋汚染の最大の原因は、核爆発実験に伴う放射性降下物であって、すでに発生した放射性降下物の61%は海洋に、他は陸上に存在する<sup>35)</sup>といわれている。2)におけると同様に、レベルは低いにしても自然環境における現実の汚染に基づいている点、海洋の自然状態を、とくに食物循環を人工的に再現することが著しく困難である点からすると、4)に述べるトレーサー実験による方法に比較して、より実用的な数値が得られるという利点がある。

しかしまた、海水中における核種の物理化学的性状を正確に認識し得ないまま求めた数値を、放出や投棄による他の放射能汚染形態に適用することには問題がある。また、低濃度放射性核種の放射化学分析が必要となるので、誤差が大きくなりがちであり、特に放射性降下物中には痕跡程度しか存在しない $^{65}\text{Zn}$ 、 $^{59}\text{Fe}$ などの核爆発時の誘導生成物については、放射化学分析のじゅうぶんな精度を得ることが困難である。<sup>36)</sup>さらに3)におけると同様、海水中の濃度変化の可能性を考えると、平衡関係を把握できるかどうかは疑問である。Weiss、Shipman<sup>37)</sup>はこうした方法によって、Killer clamsによる $^{60}\text{Co}$ の濃縮係数を求めている。

### 4) 放射性同位元素をトレーサーとする放射化学的分析による方法

実験室的な測定法として、放射性核種を添加した水あるいは海水中に生物を飼育し、水あるいは海水と生物中における放射性核種の存在状態がじゅうぶんに平衡に達したときの生物と水、あるいは海水の放射能から求める方法がある。KrumholzとFoster<sup>38)</sup>、PendletonとHarrison<sup>39)</sup>、Aten<sup>40)</sup>、Chipman<sup>41)</sup>、檜山<sup>42)・43)</sup>らの多くの研究者により、多くの元素と生物とについての濃縮係数が実験的に求められており、Polikarpov<sup>30)</sup>はこれらを含む多くの研究結果を総合整理している。我々の場合、安定元素分析による結果も含めて比較的整理されたものとし

ては、檜山<sup>44)</sup>、原子力安全研究協会<sup>45)</sup> によるものがあるが、これらを表5-2、5-3に示す。

表5-2 海産生物中の放射性核種の濃縮係数<sup>44)</sup>

			Cs			Sr		
			A	B	C	A	B	C
藻類	緑藻	藻	1.2	(1~3)	0.9	6.7	1.5	0.6
	褐藻	藻	2.0		1.0	6.5	10~100	0.3
	紅藻	藻	1.6		1.1	5.3	0.2~5.8	1.1
軟体動物	筋肉	肉	8~9	(2~8)	4~5	0.4~1	0.1~0.4	0.5~1
	内臓	臓	8~9		1~3			
	殻	殻	0.1		0			
甲殻類	筋肉	肉	15	(10~20) (10~30) (2~16)	4	0.2	0.1~1	2
	内臓	臓	15		2	1.3		2
	殻	殻	14		2	15		4
棘皮動物	生殖	果	2		1.0	0.6	2	0.6
	消化	管	9		2	0.3	0.7	10
	殻	殻	0.4		1.5	0.2		7
魚類	筋肉	肉	25 (14)	19~25	30	0.03~0.08	0.1~0.3	3~6
	内臓	臓	6~12 (2)		5~7	0.05~1.7		1~2
	鰓	鰓	3		7	0.4~2.4		6~10
	硬組織	組織	3		10~15	1~10		15~30

I			Co			Zn		
A	B	C	A	B	C	A	B	C
160~300		1~5	20~400	15	5	290	4,100	4
140~270	400~7,000	1~4	400	27	4		400~1,400	
200	160	2		64			80~1,200	
1	40~70	0.2~0.3	9	50~200	5	70	2600~17,000	4
1~3						>10	1,000~10,000	
>30	20~50		>8	4,000		>40	1,700~4,400	1
						>500		
						>150		
>8	60		>20	240		>25		
>90	500		>60			>200	1,400	
						>15		
3~9	11~15	1~10	3~5	14~84	3~	260	540~4,400	4
	10			20~30	15	20		
						15		
						400~600		

(前頁より続く)

Cd			Fe			Ru		Ce	
A	B	C	A	B	C	A	C	A	C
11	500~1,500 200~3,600 600~1,500	4		1,300~5,800 2,000		30~400 200~280 60~160	0.7 3 2	>100 >200 >100	
8 50~60 >3	5,000~10,000 2~6×10 <sup>5</sup> 10~100	3 3~8	>70	400~17,000		5.5 10~15 11	0.5~1.5 3	>5 >40 >10	
0.4 >250 25	250~2,500	1.0		1,000~4,000		5 >30 10	1.0	25 200 2	3 0.5 1.5
>8 100 >10	400~700 2,000~25,000	1.4	0.7 >30	10,000 ; 78,000 1,000	4	1~3 5.3 4	5 3	>250 >2.5 15	
0.2 >10~60 10 0.2~1		4 6 3~10	6	400~3,000 400 ; 2,000	5	0.5~10 10	0.5~2	0.3 >20 >70 >4	3

(注) Aは檜山らがトレーサー実験で求めた数値、かつこ内は他の研究者がトレーサー実験で得た数値

Bは化学分析値より求められた数値

Cは平衡値の  $\frac{1}{2}$  に達するまでの日数

表5-3

海産生物の放射性核種の濃縮係数<sup>45)</sup>

生物の種類	Ru	Sr	Cs	Zr	Ce	Pu
海藻：緑藻	1,200 r	7 t	240 c	2,000 t	600 t	
褐藻	400 t	90 c	50 c	200 t	400 t	
紅藻	1,000 t	8 t	30 c	3,000 t	1,000 t	1,000 r
動物プランクトン		10 t	10 c	1,000 t		
甲殻類：エビ類	5 t	1 c	30 c	100 r	100 r	
カニ類		1 c	30 c	2 t	5 t	
軟体類：貝類	3,000 r	1 t	20 c	10 t	400 t	
頭足類		0.4 c				
棘皮類：ナマコ		0.7 c	7 c			
ウニ	5 t	0.6 c	2 t			
魚類：幼生	20 t	5 t	30 t	250 t	600 t	
成体	3 r	2 c	240 c	0.1 t	10 t	10 r

注) r：放射性核種分析による法

t：トレーサー実験による法

c：安定元素分析による法

前者は、外洋水を用いた各種海産生物による濃縮係数について、自己および他の研究者による結果をまとめたものであり、後者は核燃料再処理による放射性廃棄物の海洋放出を実施するにあたり、水産物による摂取量を計算するための基礎資料としてまとめられたものである。

こうしたトレーサー実験法は、多くの核種を対象とすることができ、他の方法に比べて濃度の測定に高い精度を得ることが比較的容易であること、また放射性核種の生物による摂取や排泄の経時的な変化、および過渡的な平衡関係も把握できるという利点があるが、飼育しうる生物種と期間という点では実験的な制約をうける。さらに実験の条件として、イ) 飼育水槽への吸着、生物による摂取にともなう、水中濃度の時間的な変化が生じないこと、ロ) 平衡に達した状態で測定が行なわれること、ハ) 放射性トレーサーが実験時においても自然の環境水中におけると同じ存在形態であり、比放射能にも大きい差がないことなどの、自然の状態を再現するための条件が課せられる。

一般に海産生物による元素の濃縮係数については、安定元素の分析と放射性同位元素によるトレーサー実験とによって得た2種の値の間に大きい差がある。表5-2によれば、こうした差は $\text{Co}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Cd}$ 、 $\text{Fe}$ など海水中においてコロイド状あるいは吸着コロイド状で存在しやすいものの場合に大きく、棘皮動物の生殖腺組織における $\text{Fe}$ の濃縮係数は、トレーサー実験による場合、安定元素分析法による結果の約8万分の1であり、藻類による $\text{Ru}$ の濃縮係数は、トレーサー実験による場合に約40~50倍の結果を与えている。

こうした差は一般に、トレーサー実験による飼育実験は平衡に達していないという概念で処理されやすいが、トレーサーの存在形態、比放射能の変化なども考慮すべき原因である。また亀田<sup>46)</sup>によれば、 $^{65}\text{Zn}$ を用いた水槽実験中に、 $^{65}\text{Zn}$ は生物の排泄物による吸着や生物による摂取のために減少する一方、ダストによる汚染のため安定同位元素( $\text{Zn}$ )濃度が増加し、比放射能が著しく低下した結果として、安定元素による濃縮係数は減少し、 $^{65}\text{Zn}$ による濃縮係数は増加したが、結果として安定元素による値の方が大であったという。最終的に安定元素による濃縮係数が大きくなった原因は示されていないが、水中濃度や比放射能の変化が、濃縮係数の信頼度を低下させる原因となることは明らかである。

### 第3節 濃縮機構の定量的表現法に関する研究<sup>47), 48), 49), 50)</sup>

#### 3-1 水産生物による放射性核種の濃縮機構

##### 3-1-1 濃縮パターンの数式モデル

前節においては、環境水中の元素が水産生物体内に移行し、組織や器管によって選択的に濃縮される機構について、主として定性的な面から考察を加えた。濃縮係数は、環境水と生物との間の元

素の平衡関係を定量的に表現する指標であるが、安定元素や環境水中に汚染物質としてすでに存在する放射性核種の分析から求められる濃縮係数は、達成された平衡関係のみを示すものである。

元素が生物体内に移行し、蓄積される過程には、物理化学的、生理学的現象が関連した多くの速度過程が存在し、単なる化学反応とは異なって、平衡が達成されるまでには通常比較的長い時間を要する。この間の過渡的な状態、濃縮の動力学的機構については、個々の速度過程や元素の選択的濃縮性の根本が明らかでない現在、それを理論的に明確に表現することは不可能に近く、現在のところ実験的に、あるいは自然環境において観察される現象を、比較的基本的な物理化学現象とのアナロジーに基づいて説明づけ、定量的に表現するか、あるいは単にいくつかの数式モデルの当てはめが試みられている程度にすぎない。

こうした研究のうちでも比較の数多い試みは、摂取濃縮のパターンを指数函数モデルで表わそうとするものである。このモデルは、「放射性物質が一定の割合で生物体内の組織や器管に取り入れられ、それらからの生物学的排泄が簡単な指数法則に従う」という仮定のもとに組立てられたものであり、これはまた、空气中あるいは水中の放射性物質が、呼吸や水の飲用によって人体内臓器にとり入れられる機構を表現するものとして、空气中、水中の最大許容濃度の算定の基本ともなっている<sup>51)</sup>。

この模型の一般型は

$$K = K_{\infty} (1 - e^{-kt}) \quad (5-18)$$

で表わされる。 $A \text{ on } t$ <sup>40)</sup>は、放射性核種の摂取の速度、排泄の速度は、それぞれ環境水中、生物体内の濃度に比例するとして(5-18)式を導き、Borroughs他による実験結果との適合を確認するとともに、 $k$ の値を求めている。また檜山他<sup>42), 43)</sup>は、藻類、甲殻類、軟体動物、魚類など多くの水産生物の組織、器管による $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{106}\text{Ru}$ 、 $^{65}\text{Zn}$ 、 $^{60}\text{Co}$ 、 $^{144}\text{Ce}$ ほか、主要な放射性核種の摂取のパターンを実験的に求めているが、生物体内濃度の平衡が達成されるまで観測された結果の多くは、定性的にみて(5-18)式による変化の状態とよく合致し、平衡が達成されていない結果の場合でも、指数函数モデルと相似の変化を示すものが多い。核種別にみれば、海水中でイオン状で存在する $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ などの場合にこうした傾向が多くみられる。図5-3にその例を示す。また貝類による $^{86}\text{Rb}$ の摂取、魚類による $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{85}\text{Sr}$ 、 $^{58}\text{Co}$ の摂取については、(5-18)式による説明を試み、係数を算出している<sup>52) 53)</sup>。またDavisとFoster<sup>54)</sup>、Glaser<sup>55)</sup>なども、 $^{45}\text{Ca}$ 、 $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{131}\text{I}$ などの摂取パターンには、指数法則が適用できると述べている。

このように放射性核種の水産生物による摂取のパターンには、指数函数模型に適合するものが比

較的多いが、適合しない場合も無視できぬほど多くみられる。核種でいえば、特に複雑な化学形で存在する Ru や吸着性の強い Co などの、また生物体では表面において物理化学的吸着が生じやすい部分、たとえば無脊椎動物の甲殻における摂取のパターンは、指数函数モデルとは異なった様相を呈する場合が多い。また同一の生物とその組織、器管、同一の核種についてみても、摂取の様相が異なる場合もある。純粋に生理学的な意味での摂取濃縮の機構以外に、吸着など物理化学的機構が存在する場合には、指数函数モデルのみで説明することは誤りであろうし、また水あるいは海水中の比放射能の変化も予想され、液側濃度が非定常である場合の摂取パターンを観察している可能性もある。生物学的実験においては、生理機構を一定に保つことが困難であることを考慮すれば、同一生物について異なった摂取パターンが出現することもありえよう。さらに生物体中の比較的同質な構造をもつ微少部分においては指数法則が成り立つと思われるが、問題としている組織や器管が、微少部分の集合体として多相でかつ異質な構造を形成している場合には、微少部分における元素の交換速度分布の統計的性質を考慮しなければならない。したがって問題としている生物体内の部分、組織的にも生理機構の上でも、どこまで等質であるかによって摂取のパターンは異なりうる。

指数函数モデル以外のものとしては、摂取のパターンが、正規一対数軸、対数一対数軸をもつグラフ上で直線になるという事実をもとに求められた対数函数モデル、巾函数モデル、またこれらの組合せモデルがある。

Barinóv は、緑藻による  $^{45}\text{Ca}$ 、 $^{89}\text{Sr}$  の摂取の場合は巾函数モデルが、かつ藻類による  $^{45}\text{Ca}$  の摂取については対数函数モデルが適合することを示している。<sup>30)</sup>

$$\begin{array}{ll} \text{対数函数モデル} & K = K_1 + n \cdot \ln t \quad (5-19) \\ (\text{Logarithmic model}) & \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \text{巾函数モデル} & K = K_1 \cdot t^n \quad (5-20) \\ (\text{Power model}) & \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \text{巾函数一対数函数モデル} & K = K_1 (\ln t)^n \quad (5-21) \end{array}$$

しかしながら、これらのモデルは元素の摂取、排泄という現実の生理現象との関連性に乏しく、ある一つの摂取パターンの広い範囲に対して高度の一致を示すとしても、初期 ( $t=0$ ) と平衡時 ( $t \rightarrow \infty$ ) とにおける条件を満たし得ない点が致命的な欠点といえよう。

### 3-1-2 直接的、間接的汚染機構のモデル化

水産生物の生育する環境条件に大きい変動がなく、またとくに発生期や成長期にあるものを除外すれば、ある特定の元素の環境水中の濃度と、生物体中の組織や器管の濃度とは平衡を保っており、

その平衡のもとで、環境水と生物体との間に元素の摂取、排泄が行なわれている。その移行の経路には、2-1で述べたように、環境水から消化器を含む生物体内外の表皮を通して直接的に、また食餌生物中の元素を消化器を通して間接的にとり入れ、生物体内外の表皮から排泄する経路があるが、これらの様子は図5-4のように示される。

ここで、食餌生物を含む環境水と、水産生物体内の組織、器管（以下単に体内部分という。生物体内にあって、構造、組成も同一で生理機能も均等であるような部分という意味では、代謝区画（Compartment）あるいはプール（pool）といういかたもある）とにおける安定元素の平衡を考える。問題としている水産生物が食物連鎖の第 $n$ 段目にあり、したがって食餌生物は $(n-1)$ 段生物であるとし、環境水と食餌生物とから、単位重量の体内部分に問題としている安定元素が、単位時間に摂取される量をそれぞれ $\alpha_{on}$ 、 $\alpha_{n-1,n}$ 、生物体内部分から排泄される量（ターンオーバー、turnover rate）を $\alpha_{no}$ 、体内部分のその元素の濃度を $Q_n$ とする。食餌生物を通じて単位時間に摂取される量 $\alpha_{n-1,n}$ は、比較的短い時間内では食餌の頻度や量に依存して断続的な値をとるが、比較的長い時間内での平均をとると、平衡状態においては $\alpha_{on}$ 、 $\alpha_{no}$ とともに $\alpha_{n-1,n}$ も一定値と考えることができ、したがってまたこれらの間には、一般的には次の関係が成立する。

$$\frac{dQ_n}{dt} = \alpha_{on} + \alpha_{n-1,n} - \alpha_{no} = 0 \quad (5-22)$$

こうした平衡関係の存在する環境水中に、問題としている安定元素と同位体である放射性核種とが移行すると、その放射性核種の環境水や生物中における存在形態が安定元素のそれと同じであれば、生物はこれらを区別することはできないから、放射性核種を安定元素とともに体内部分に摂取する。さらに体内部分において、新しい元素と既存の元素とが区別されなければ、同位体交換によって既存の元素と均等に混合され、安定元素に同伴して放射性核種も排泄される。一般には環境水中に移行する放射性核種の化学量は、既存の安定同位元素量に比べて無視できる程度であるから、放射性核種が存在によって安定元素の平衡は移動せず、したがって摂取量 $\alpha_{on}$ 、 $\alpha_{n-1,n}$ 、排泄量 $\alpha_{no}$ も変化しないが、安定元素と放射性同位元素との交換によって環境水、食餌生物、体内部分における比放射能は変化する。環境水と体内部分における比放射能をそれぞれ $S_c$ 、 $S_n$ とし、前段の食餌生物における比放射能は、消化される部分についての平均値を考えてこれを $S_{n-1}$ とすれば、環境水から直接的に、また食餌生物を通じて間接的に、単位重量の体内部分へ単位時間に摂取される放射性核種の量は、それぞれ $\alpha_{on} S_c$ 、 $\alpha_{n-1,n} S_{n-1}$ であり、体内部分から排泄される量は $\alpha_{no} S_n$ である。さらに環境水中の安定元素と放射性核種との濃度をそれぞれ $C$ と $c$ 、食餌生

物中の安定元素と放射性核種との平均濃度をそれぞれ  $\bar{Q}_{n-1}$  と  $\bar{q}_{n-1}$ 、体内部分における放射性核種の濃度を  $q_n$  とすれば、 $S_c = c/C$ 、 $S_{n-1} = \bar{q}_{n-1} / \bar{Q}_{n-1}$ 、 $S_n = q_n / Q_n$  であって、体内部分における放射性核種の減衰を考慮し、崩壊定数を  $\lambda$  とすれば、体内部分における放射性核種の濃度変化は、(5-22)式をもとにして(5-23)式のように表わされる。

$$\frac{dQ_n S_n}{dt} = \frac{d q_n}{dt} = \alpha_{on} S_c + \alpha_{n-1, n} S_{n-1} - \alpha_{no} S_n - \lambda Q_n S_n \quad (5-23-1)$$

$$= \alpha_{on} \frac{c}{C} + \alpha_{n-1, n} \frac{\bar{q}_{n-1}}{\bar{Q}_{n-1}} - \alpha_{no} \frac{q_n}{Q_n} - \lambda q_n \quad (5-23-2)$$

ここで、

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{on} / C &= k_{on} \\ \alpha_{n-1, n} / \bar{Q}_{n-1} &= k_{n-1, n} \\ \alpha_{no} / Q_n &= k_{no} \end{aligned} \right\} \quad (5-24)$$

とおけば、 $k$  は  $\lambda$  と同様に " (時間)<sup>-1</sup> " の次元をもち、 $k_{on}$ 、 $k_{n-1, n}$  はそれぞれ環境水から元素を直接的に、また食餌生物を通して間接的にそれぞれ摂取する速度に関連した値、 $k_{no}$  は体内部分から排泄する速度に関連した値であって、ここではそれぞれ直接摂取速度係数、間接摂取速度係数、排泄速度係数と名づけ、前2係数をあわせて摂取速度係数と呼ぶことにする。

環境水の元素組成や他の環境条件が大きく変化しない、また成長期や発生期にある生物を除外する、という最初の仮定のもとでは、安定元素の環境水中の濃度  $C$  と体内部分の濃度  $Q_n$ 、安定元素の直接摂取量  $\alpha_{on}$ 、排泄量  $\alpha_{no}$  などは一一定としてよいから、直接摂取速度係数  $k_{on}$ 、排泄速度係数  $k_{no}$  は、環境水、生物とその組織や器管、および元素の種類が決まれば一定値となるべきである。他方、これらの係数は元素の種類が決まれば一定値となるが、比較的短い時間内でみれば食餌の頻度や量に依存しており、また食餌生物中の安定元素の平均濃度  $\bar{Q}_{n-1}$  は食餌生物の種類によって変化しうる。したがって間接摂取速度係数  $k_{n-1, n}$  は、一般的には食餌習慣に依存するが、これを定数とみなしうるか否かは、放射性核種が水産生物へ移行する過程をどれだけの時間巾で問題とすることから、その時間巾によって決められよう。排泄速度係数  $k_{no}$  は、いわゆるターンオーバー率 (fractional turnover rate) に相当する。(5-24)式のように係数を定義すれば、(5-23)式は(5-25)式のようになり、直接的、間接的汚染を受ける場合の体内部分濃度の時間的変化は、一般的に(5-26)式のように求められる。また環境水と生物との間の放射性核種の移行の様子は、図5-5のように表わされる。



$$\frac{dq_n}{dt} = k_{on}c + k_{n-1,n} \bar{q}_{n-1} - (k_{no} + \lambda) q_n \quad (5-25)$$

$$q_n = k_{on} e^{-(k_{no} + \lambda)t} + \int_0^t \left( c + \frac{k_{n-1,n}}{k_{on}} \bar{q}_{n-1} \right) e^{-(k_{no} + \lambda)t} dt$$

$$(n = 1, 2, \dots) \quad (5-26)$$

ここに、 $q_n$  は食物連鎖の第  $n$  段生物の体内部分における放射性核種の濃度であるが、体内部分の種類は、各段の生物において異なってもよい。環境水中の放射性核種の濃度  $c$  は、一般的には時間と位置との函数となる。また  $\bar{q}_{n-1}$  は  $(n-1)$  段生物の平均的な体内濃度であるが、植物性プランクトンや藻類のような汚染の初段生物 ( $n=1$ ) については、直接的汚染のみが生じるから、 $\bar{q}_0$  は存在せず零となる。また一般に  $(n-1)$  段生物の体内平均濃度は、その生物体が  $m$  種の体内部分から成り、 $i$  番目の種類の体内部分が全体に占める割合を  $P_i$  とすれば、

$$\bar{q}_{n-1} = \sum_{i=1}^m P_i q_{n-1,i} \quad (5-27)$$

と表わされる。また放射性核種の半減期を  $T_d$  とすれば、

$$\lambda = 0.693 / T_d$$

である。

一般的にいて、環境水の汚染が広範囲にわたり、長期的であるような場合には、その環境に生活する生物に対する直接的な汚染と、生物間の食物環境に伴う間接的な汚染とが生じるが、汚染の範囲が狭く、短期的であるような場合には、食物循環の経過にしたがって間接的な汚染のみが生じる場合もある。こうした場合には、当然のことながら、(5-25)式、(5-26)式において、 $k_{on}c = 0$  であり、環境水からの移行を表わす項は除外される。また生物が植物性プランクトンやソウ類である場合には、環境水の汚染の形態にかかわらず、直接的にのみ汚染され、間接的汚染は生じない。こうした場合には、 $k_{n-1,n} \bar{q}_{n-1} = 0$  であり、(5-25)式、(5-26)式において、前段生物からの移行を表わす項が除外される。また直接的汚染と間接的汚染とが同時に起こっていても、前段食餌生物が汚染されにくいものであったり、食餌の頻度や量が少ないとき、また体表からの摂取が圧倒的であるときには、直接的汚染に対して、間接的汚染を無視しうる場合も起こりうる。こうした判断は、 $c$  と  $\frac{k_{n-1,n} \bar{q}_{n-1}}{k_{on}}$  との大小関係によってなされよう。

### 3-1-3 モデルに基づく濃縮係数とその意義

### 1) 濃縮係数と諸係数との関係

ここで環境水の汚染が広範囲にわたり、定常的である場合を想定すると、その環境に生存する水産生物は、食物循環の形式にかかわらず、長時間の経過後には定常的な汚染状態に達する。もちろん、定常にいたる過程では、体内放射性物質の放射線影響によって、生物体の諸機能が失なわれるほどの環境水の放射能汚染があってはならないし、また発生期や成長期にある生物については、非定常的なものもあるが、これらは除外する。さて、第  $n$  段生物のある組織、あるいは器管（体内部分）内のある放射性核種の濃縮係数を  $K_n^*$ ，前段食餌生物個体における平均的な濃縮係数を  $\overline{K}_{n-1}^*$  とすれば、 $\frac{dq_n}{dt} = 0$  であり、体内部分の汚染が定常（ $\frac{dq_n}{dt} = 0$ ）であるから（5-25）式より、

$$K_n^* = \frac{q_n}{c} = \frac{k_{on} + k_{n-1,n} \overline{K}_{n-1}^*}{k_{no} + \lambda} \quad (5-28)$$

という関係が得られる。したがって、濃縮係数は、摂取速度係数、排泄速度係数、食餌生物の濃縮係数と放射性核種の崩壊定数とによって決まり、一般的にみて摂取速度係数が大きく、排泄速度係数が小さい場合には、より大きい濃縮係数が得られる。

つぎに安定元素の平衡関係を示す（5-22）式からは、安定元素の濃縮係数  $K_n$  が求まる。すなわち前段食餌生物の安定元素についての平均的濃縮係数を  $\overline{K}_{n-1}$  とすれば、（5-24）式の関係（5-22）式に代入することにより、 $K_n$  は次式のように求まる。

$$K_n = \frac{Q_n}{C} = \frac{k_{on} + k_{n-1,n} \overline{K}_{n-1}}{k_{no}} \quad (5-29)$$

（5-28）式と（5-29）式とによれば、放射性核種の濃縮係数  $K_n^*$  は、環境水中にすでに存在する非放射性同位元素の濃縮係数  $K_n$  と比較して、一般的には大きさが異なる。その差異は、放射性元素が時間的に崩壊、減少することのみにより生じる。これは  $\overline{K}_{n-1}^*$  と  $\overline{K}_{n-1}$  についても同様である。放射性核種の崩壊定数  $\lambda$  と排泄速度係数  $k_{no}$  の大小が、放射性核種の濃縮係数の大小に及ぼす効果は同一であり、排泄速度係数に比べて崩壊定数が無視できる程度に小さい、すなわち、半減期が大きい場合は、放射性核種とその非放射性同位元素とについての濃縮係数は同一となる。

### 2) $K_n^*$ と $K_n$ の差異について

上述の結論は、環境水と生物体内において、放射性核種とその安定同位元素の挙動がまったく同じであるという前提があって導かれたものであることを留意せねばならない。すなわち（5-28）式と（5-29）式とが一致するためには、 $\lambda = 0$  であることが必要であるが、さらに、（5-28）式、（5-29）式を導く過程において、（5-22）式および（5-23-1）式に示す  $dq_n/dt$  が零

である条件を用いているが、これらは $\alpha_{on}$ 、 $\alpha_{n-1,n}$ 、 $\alpha_{no}$  が一定値であることから明らかのように、平衡時においては $S_o = S_{n-1} = S_n$  となることを意味している。すなわち、環境水と生物体中における放射性核種の比放射能が等しい。したがってまた、放射性核種と安定同位元素との生物化学的な差別は行なわれず、同位体交換に関与しないような元素は存在しないことを意味している。こうした場合は明らかに、

$$K_n^* = \frac{a_n}{c} = \frac{Q_n S_n}{c S_o} = \frac{Q_n}{c} = K_n \quad (5-30)$$

となるが、放射性核種と安定同位元素との挙動が同一でなく、したがって平衡状態で生物体内と環境水中との比放射能が等しくない場合は、 $S_n > S_o$ 。あるいは $S_n < S_o$  に応じて、 $K_n^* > K_n$ 、 $K_n^* < K_n$  となり、平衡時において $S_n = S_o$  の条件がない限り、 $K_n^*$  と $K_n$ の間には一義的な関係がないことを留意せねばならない。しかし現実には、環境水中における放射性核種と安定同位元素との物理化学的な存在形態が異なったり、また生物体中の新しい元素と古い元素との代謝速度が異なるという可能性がある。

海水中でイオン状、コロイド状、粒子状で存在する元素の割合や金属元素の原子価状態については前章第3節の表4-10、4-3 に示したが、I、Sr、Csなどは、主としてイオン状で存在し、Ru、Zr、Ceなど核分裂生成物の多くは、水酸化物や粘土粒子などの浮遊懸濁物への吸着性が大きく、粒子状で存在する。また溶存状態にあるもののうちでも、RuやCr、Cd、Uなどは錯イオンで存在し、猿橋<sup>56)</sup>によれば、溶存している脂肪酸、アミノ酸、ビタミン、糖などは金属イオンと強い錯体を作り、特に沿岸水中には鉄の有機錯体が多く存在することがわかっている。

このような種々の存在形態をもつ環境水中の元素が、生物体内へ移行する場合に選択される機構は明らかではないが、たとえばGoldberg<sup>29)</sup>によれば、海洋の珪藻類は水酸化鉄のコロイド粒子のみを同化し、鉄とクエン酸、アスコルビン酸、アミノ酸との錯体は吸収しない。またRevelle<sup>57)</sup>によれば、Zr、Tiや他の陽イオン元素の多くは、海水中の水酸化鉄粒子によって吸着され、鉄とともに海洋植物中に移行する。Jones<sup>58)</sup>は水酸化鉄とRuとは海水中で不溶性の錯体を形成することを示し、またニトロシルルテニウムと、プルトニウム核分裂生成物の分離やウランの崩壊生成物の分離によって得られるルテニウムとの摂取が異なるが、これはルテニウムの化学形によるものと推定している。さらにRaymont<sup>59)</sup>やChipman<sup>60)</sup>は、3価のCrは消化器より吸収されないが、クロム酸塩の形のは容易に吸収されることを確認している。

以上のような現象は、環境水中の元素と環境水に移行した放射性核種との、生物が摂取する場合の両者の選択性を示すものではないが、両者の存在形態が相異なる場合には、摂取に際して選択の

生じる可能性があることを示すものである。

生物体内における元素の存在形態は、環境水中におけるよりも複雑であり、重要な放射性元素についてはほとんど知られていないのが現状である。ただ安定元素と放射性核種とについて求められた濃縮係数が一般に一致しない原因の一つとして、生物中には、代謝に関与しない固定された元素 (non-exchangable funds) が相当量存在すると考えられている。こうした可能性や、上述したような環境水中における放射性核種を安定元素の存在形態の相違などを考慮して、つぎに  $K_n$  と  $K_n^*$  との差を定量的に検討する。

いま環境水中にある放射性核種と安定同位元素とのうち、水産生物が摂取可能な形態で存在するものの割合をそれぞれ  $p^*$ ,  $p$  とすれば、摂取可能な元素についてみた比放射能は、

$$\frac{p^* \cdot c}{p \cdot C} = \frac{p^*}{p} S_c = p_c \cdot S_c$$

$$p_c = p^*/p$$

となる。前段食餌生物中の放射性核種や安定元素については、それらはすでに生物体内に摂取されている元素であり、またそれらが存在する部分として、消化可能な部分を考えているから、後段の生物が摂取可能であるような形態で存在するものの割合は、放射性元素と安定元素とについて同一であると考えてよい。仮に相異したとして、それらの比を  $p_{n-1}$  とすれば、摂取可能な元素についてみた比放射能は  $p_{n-1} \cdot \bar{S}_{n-1}$  となる。つぎに水産生物体内部分においては、新たに摂取された放射性核種と安定元素とが差別されることはないが、新たに摂取された元素と既存の元素との挙動が異なることはありうる。すなわち、体内部分においてすでに固定された状態で、ターンオーバーに関与しない安定同位元素が存在する場合がその一例である。こうした元素の割合を  $(1-p_n)$  とすれば、ターンオーバーの可能な元素についてみた比放射能は、 $q_n/p_n Q_n = S_n/p_n$  となる。

以上の考察から、環境水から直接的に、また食餌生物を通じて間接的に、単位重量の体内部分へ単位時間にそれぞれ摂取される放射性核種の量は  $p_c \alpha_{on} S_c$ ,  $p_{n-1} \cdot \alpha_{n-1,n} \cdot \bar{S}_{n-1}$  となり、体内部分から排泄される量は、 $(1/p_n) \alpha_{no} S_n$  となる。これらを用い (5-23) 式に示すように、体内部分における放射性核種の収支をとり、(5-24) 式の定義を適用すれば、基礎式として (5-31) 式が得られる。

$$\frac{dq_n}{dt} = p_c k_{on} C + p_{n-1} k_{n-1,n} \bar{q}_{n-1} - \left( \frac{k_{no}}{p_n} + \lambda \right) q_n \quad (5-31)$$

ゆえに濃縮係数として(5-23)式が得られる。

$$K_n^* = \frac{p_c k_{on} + p_{n-1} \cdot k_{n-1,n} K_{n-1}^*}{\frac{k_{no}}{p_n} + \lambda} \quad (5-32)$$

(5-28)式と上式とを比較すれば明らかなように、環境水中の放射性核種と安定元素との摂取の割合が異なったり、体内部分においてターンオーバーに関与しない安定元素がある場合には、崩壊定数が無視できる程度に小さくとも、安定元素と放射性核種との濃縮係数は同一にはならない。

$p_{n-1} \doteq 1$  という仮定がほぼ妥当であるとすれば、 $p_c < 1$ ,  $p_n < 1$  に対しては  $K_n^* < K_n$ ,  $p_c > 1$ ,  $p_n \rightarrow 1$  に対しては  $K_n^* > K_n$  となる。

表5-2に示すように、放射性核種と安定同位元素との濃縮係数には、現実には大きい差が存在するが、上述のような考察によっても幾分は説明づけられるであろう。しかし、放射性核種の濃縮係数は実験的に求められたものであるため、共存する他種元素の組成や水温、光の強さ、水素イオン濃度などの環境条件が必ずしも同一でないこと、食物連鎖を通じての寄与が現われないこと、また必ずしも平衡状態が観察されていないこと、さらに微量安定元素の分析精度などの点が考慮されなければならない。ただし環境条件の相異が放射性核種、安定同位元素の濃縮係数の差に与える影響度を定量的に表わすことは、きわめて困難である。

### 3) 濃縮係数の環境依存性

一般に非放射性元素の濃縮係数は、環境水の生物に対する生理化学的条件が一定であれば、生物とその体内部分との種類に応じて一定値となる。環境水が海水である場合、ごく特別な水域を除けば、外洋の海水はほとんど一定した成分をもっており、こうした環境での濃縮係数は、ほとんど生物と元素との種類で決まり、一定のものが得られる。一方、河川水では、各河川が異なった地質の流域を流れるため、成分にも大きな差がある場合が多いが、成分の異なるそれぞれの河川水中での同一生物種について求めた濃縮係数は、一定値をとらないという報告がある。<sup>1)</sup> こうした事実は、非放射性、放射性のいかんにかかわらず元素の生物による摂取、排泄の機構は、その元素のみならず、共存する多くの他種元素の生物に対する生理学的な作用に支配されることを意味し、食餌生物の濃縮係数はもちろん、摂取速度係数、排泄速度係数なども、そうした作用の変化に応じて変わるためであると推定される。また、同種あるいは同類生物の同種の組織、器官について濃縮係数をみると、生物の生存環境が海水あるいは半かん水であるか、淡水であるかによってしばしばその値は大きく異なり、一般に前者の場合により小さくなる。海水は多種多量の元素を含み、問題としている元素と生理化学的作用の類似した元素との共存率も高いが、こうした環境では、問題としている元素の摂取速度係数や食餌生物についてのその元素の濃縮係数が、排泄速度係数に比べて相対的に小さく

なると推察できる。

#### 4) 直接摂取速度係数と間接摂取速度係数とについて

直接摂取速度係数、間接摂取速度係数の意味や相互の関連性については、つぎのようなことが推定される。環境にある放射性核種が、水産生物の体内部分へ移行する経路は、図5-4に示したとおりであるが、移行の速度は、直接的汚染の場合は環境水から生物体内外の表皮へ、表皮から血液や体液中へ、そして体内部分へと移行する各段階（図中Ⅰ・Ⅱ・Ⅲ）、また間接的汚染の場合は食餌汚染生物からそれを摂取する生物体の消化器表皮へ、そして血液や体液、体内部分へと移行する各段階（図中Ⅰ'・Ⅱ'・Ⅲ）にそれぞれ存在する生理的、物理化学的なある種の抵抗によって律速されていると考えられる。一方、(5-24)式で定義した直接摂取速度係数 $k_{on}$ 、間接摂取速度係数 $k_{i-1,n}$ は、放射性核種が、それぞれ（Ⅰ・Ⅱ・Ⅲ）、（Ⅰ'・Ⅱ'・Ⅲ）の経路を通して最終的には体内部分に移行する場合の容易さを総括的に表わすものであり、したがってこれらは、移行の各段階における生理的、物理化学的な抵抗に逆比例するものである。

いま、特に段階Ⅲにおける放射性核種の移行に対する抵抗が、（Ⅰ・Ⅱ）、（Ⅰ'・Ⅱ'）におけるものに比べて十分大きい場合を考えると、体内部分への移行速度は、段階Ⅲのみにおいて律速され、その前の経路が、（Ⅰ・Ⅱ）であるか、（Ⅰ'・Ⅱ'）であるか、つまり、直接的汚染経路であるか、間接的汚染経路であるかには無関係となる。こうした場合には、摂取速度に関連した係数としては1つの係数が定義されるべきであるが、実際に起こる2経路の移行、すなわち（Ⅰ・Ⅱ・Ⅲ）および（Ⅰ'・Ⅱ'・Ⅲ）に対し、それぞれ直接、間接摂取速度係数を定義すると、それらを用いて計算される濃縮係数は、汚染が直接的であるか、間接的であるかにかかわらず、一定となるべきである。

他方、律速抵抗が経路（Ⅰ・Ⅱ）、（Ⅰ'・Ⅱ'）にある場合には、生物の体内部分への放射性核種の移行速度は、二つの経路での移行速度に拘束され、それぞれに対して直接摂取速度係数、間接摂取速度係数が適用される。したがって、こうした場合の濃縮係数は、汚染が直接的であるか間接的であるかによって、異なった値をとりうる。

#### 3-1-4 モデルの適用範囲

環境水、水産生物に起こる放射能汚染の様態に対してモデル化を行ない、生物体の汚染の機構とその解析法とについての基本的な考え方を示した。しかしながら、現実の問題として(5-24)式で定義した諸係数のうちには、多くの因子に依存するものもあり、また現実に応じた数学的表現を得るため、(5-26)式の解析を進めることが困難な場合も多い。

いま、食餌される第1段汚染生物が、プランクトン、藻類などのような比較的単純な組織を有す

るもの、あるいは、特定の組織、器管（体内部分）のみが汚染を受ける種類のものであるとし、環境水中の放射性核種の濃度が一定である場合に生じる第2段生物の、直接、間接的汚染による体内部分の濃度変化を求めてみる。第1段生物では間接的汚染が生じないことを考慮すれば、(5-25)式、(5-26)式より第1段生物の体内濃度  $q_1$  は次式のように求まる。

$$q_1 = C_0 P \frac{k_{01}}{k_{10} + \lambda} \left\{ 1 - e^{-(k_{10} + \lambda)t} \right\} \quad (5-33)$$

$P$  は汚染される特定の体内部分が生物体全体に占める割合であり、プランクトン、藻類のような場合は  $P \div 1$  と考えてよい。第2段生物の体内部分の濃度変化は、(5-33)式を(5-26)式に代入すれば次式のように求まる。

$$q_2 = C_0 \left\{ K_2 \left\{ 1 - e^{-(k_{20} + \lambda)t} \right\} - \frac{k_{1,2} \bar{K}_1}{k_{20} - k_{10}} \left\{ e^{-(k_{10} + \lambda)t} - e^{-(k_{20} + \lambda)t} \right\} \right\} \quad (5-34)$$

$$\left. \begin{aligned} \bar{K}_1 &= PK_1, \\ K_2 &= \frac{k_{02} + k_{1,2} \bar{K}_1}{k_{20} + \lambda} \end{aligned} \right\} \quad (5-35)$$

ここに、 $K_1, \bar{K}_1$  はそれぞれ食餌される生物体内の特別に汚染されやすい体内部分についての濃縮係数、生物体内の平均的濃縮係数であり、 $K_2$  は第2段生物の問題としている体内部分についての濃縮係数である。

こうした数式的表現は、第2段生物までを対象とするなら、他様の簡単な環境水中放射性核種の濃度変化に対しては、比較的容易に求めることができるが、第3段以下の生物については、一般的に解析も困難となり、表現も煩雑となる。

つぎに間接汚染の特別な例として、極度に汚染された水産生物を一度のみ他の生物が経口的に摂取する場合を考える。簡単にするために環境水の汚染はないとすれば、他の生物とは人間であってもよく、またこうした例は実験的に経口摂取のパターンを検討する場合にも相当する。第1段汚染生物を第2段生物が摂取する ( $n=2$ ) とすれば、消化器を通して単位重量の体内部分に、問題としている放射性核種と同位体の安定元素が、単位時間に摂取される量  $\alpha_{1,2}$  は、摂取が一回限りであるから一定値ではなく、消化に伴い時間とともに減少する。いま消化によって減少する割合は、残存量に比例するという簡単な指数則が適用できるとすれば、 $\alpha_{1,2} = \alpha_0 e^{-rt}$  となる。 $\alpha_0$  は

初期 ( $t=0$ ) の摂取量、 $r$  は消化による消失速度係数である。他方、摂取される元素の比放射能は、消化が進行することによって変化することではなく、放射性核種の崩壊のみによって変化するから、第1段汚染生物における初期の放射性核種の平均濃度を  $q_0$  とすれば、

$$\bar{S}_1 = \bar{q}_1 / \bar{Q}_1 = q_0 e^{-\lambda t} / \bar{Q}_1$$

となる。したがって、消化器から単位時間に単位重量の体内部分に摂取される放射性核種の量  $\alpha_{1,2} \bar{S}_1$  は、 $\alpha_0 / \bar{Q}_1 = k_0$  とおけば、 $k_0 q_0 e^{-(r+\lambda)t}$  で表わされる。 $k_0$  は初期の間接摂取速度係数ともいうべきもので一定値をとるが、(5-24) 式に示す定義に従うならば、間接摂取速度係数  $k_{1,2} (= \alpha_{1,2} / \bar{Q}_1)$  は、時間とともに減少することになる。以上の考察から、第2段生物体内部分における放射性核種の濃度変化の基礎式および濃度変化は、それぞれ (5-36)、(5-37) 式のように求まる。

$$\frac{dq_2}{dt} = k_0 q_0 e^{-(r+\lambda)t} - (k_{20} + \lambda) q_2 \quad (5-36)$$

$$q_2 = \frac{k_0 q_0}{k_{20} - r} \left\{ e^{-(r+\lambda)t} - e^{-(k_{20} + \lambda)t} \right\} \quad (5-37)$$

(5-37) 式は、増加ののち最大値に達し、減少するという変化を示すが、実験的に汚染生物を経口投与することによって得られる濃縮パターンに上式が適合すれば、実験式の諸係数値から  $k_{20}$ 、 $k_0$ 、 $r$  を求めることができる。特に消化器からの摂取速度係数が得られるということは非常に意義深い、濃縮パターンの観測には困難が伴うものと予想される。

上記の例のように、間接的汚染を含む場合は、種々の係数についての定量的知識が必要となるが、特に間接摂取速度係数は、前述のごとく食餌生物中放射性核種が消化器から体内部分へ移行する各経路における生理学的抵抗のみならず、食餌の頻度や食餌生物の種類などの多くの因子に支配されて、定数とみなし得ない場合も多く、また実験室的に食物連鎖を再現することも困難であって、有意義な値が明らかにされる可能性は大きくはない。したがって、水産生物の放射能汚染を定量的に知ることは、特定の条件下以外では非常に困難であるといえよう。特定の条件とは、環境水の汚染が定常的である場合、また非定常的であっても生物の汚染が直接的な経路によって支配される場合などであって、前者については濃縮係数の考え方が適用される。後者については、以下の節に解析的、実験的に検討した結果を述べる。



### 3-2 環境水の非定常汚染に伴う水産生物の直接的汚染の解析

水産生物のうちでも、プランクトン、ソウ類などは、直接的な経路のみによって汚染され、また食餌習慣を有する生物でも、食餌される生物が汚染され難いものであるか、食餌量が少ない場合、汚染が一時的であって、汚染生物の食物循環が進行していないような場合には、直接的な経路による汚染が優勢となる。

こうした場合に生じる生物の組織あるいは器管における放射性核種の濃度（以下単に体内部分濃度と呼ぶ）の変化は、摂取速度係数と排泄速度係数とを新たにそれぞれ  $k_1, k_2$  とすれば、(5-25)式、(5-26)式より、一般的につぎのように示される。

$$\frac{dq}{dt} = k_1 c - (k_2 + \lambda) q \quad (5-38)$$

$$q = k_1 c \int_0^t e^{-(k_2 + \lambda)t} dt \quad (5-39)$$

#### 3-2-1 定常汚染に伴う濃縮

特に環境水中濃度が一定で  $k_2 + \lambda = 0$  の場合には、 $t = 0$  で  $q = 0$  の条件を用いて (5-41) 式が、 $k_2 + \lambda \neq 0$  の場合には (5-40) 式が得られる。

$$\left. \begin{aligned} q &= c_0 K \left\{ 1 - e^{-(k_2 + \lambda)t} \right\} \\ K &= \frac{k_1}{k_2 + \lambda} \end{aligned} \right\} \quad (5-40)$$

$$q = k_1 c_0 t \quad (5-41)$$

$k_2 + \lambda = 0$  の場合は、体内部分濃度は時間の経過とともに  $c_0 K$  で示される平衡濃度に向って増加する。 $K$  はいうまでもなく濃縮係数である。 $k_2 + \lambda \neq 0$  の場合は、体内部分濃度は時間に対して直線的に増加する。しかし、体内部分における放射性核種の濃縮性は無限ではなく、必ず平衡濃度に達するはずであるから、(5-41)式で表わされる変化は、平衡に到る過渡的状態の一部を示すものと考えねばならない。

ここで体内部分濃度が平衡値の  $\frac{1}{2}$  に達するに要する時間を半値到達時間と名づけて  $T_{up}$  とおけば、(5-42)式の関係が得られ、排泄速度係数  $k_2$  は、半値到達時間  $T_{up}$  と核種の半減期  $T_d$  とによって (5-43) 式のように表わされる。逆に  $T_{up}$  は、 $k_1$  とは無関係に  $k_2$  と  $\lambda$  とに

によって決定される値である。図5-6に無次元化した  $q/c_0K$  の  $(k_2 + \lambda) \cdot t$  に対する変化の様子を示す。

$$k_2 + \lambda = \frac{0.693}{T_{up}} \quad (5-42)$$

$$k_2 = 0.693 \left( \frac{1}{T_{up}} - \frac{1}{T_d} \right) \quad (5-43)$$

濃縮係数  $K$ 、半値到達時間  $T_{up}$  については、生物と組織、器管の種別、核種別に比較的多くの資料が集積されつつあるが、(5-38)式に示す汚染の機構が適用されるとすれば、それらの資料によって  $k_1, k_2$  を求めることができる。なお、環境水や水産生物の汚染に関して問題となる  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{65}\text{Zn}$  などの多くの放射性核種の半減期は、通常数年あるいは数10年であり、他方、代表的な食用水産生物の食用部分の半値到達時間は0.5日から10日程度である(表5-4を参照)。したがって、実際的な問題に関しては多くの場合に、排泄速度係数に対して崩壊定数を見捨てることことができる。表5-2にまとめられた濃縮係数  $K$ 、および半値到達時間  $T_{up}$  を用いて算出した摂取、および排泄速度係数を、表5-4に示す。

一般には、水中濃度は時間、位置の関数となるが、以下にいくつかの代表的な水中濃度変化の型式について、体内部分濃度の変化を示す。

### 3-2-2 指数型濃度変化に伴う濃縮

湖沼や港湾などにおいて、内部の水の混合が完全であり、外部との水の交換比が一定であるとすると、内部に混入した放射性核種の濃度は、混合希釈や放射性崩壊のため、(5-44)式に示すように減少する。

$$c(t) = c_0 e^{-(r+\lambda)t} \quad (5-44)$$

ここに  $r$  は交換比、すなわち単位時間に内部水が外部水と入れ換わる量と内部水量との比である。こうした環境にある生物の体内部分濃度は、 $r \neq k_2$ ,  $r = k_2$  の各々の場合について(5-45)、(5-46)式のように、またこれらの最大値はそれぞれ(5-47)、(5-48)式のように求められる。

$$\left. \begin{aligned} q &= \frac{c_0 K}{1 - \frac{r+\lambda}{k_2 + \lambda}} \left\{ e^{-(r+\lambda)t} - e^{-(k_2 + \lambda)t} \right\} \\ K &= \frac{k_1}{k_2 + \lambda} \end{aligned} \right\} (r \neq k_2) \quad (5-45)$$

表5-4 直接摂取速度係数  $k_1$  および排泄速度係数  $k_2$

核 $k_1, k_2$	種 (1/d)	Cs		Sr		I		Co	
		$k_1$	$k_2$	$k_1$	$k_2$	$k_1$	$k_2$	$k_1$	$k_2$
藻類 { 緑 褐 紅 }	藻類	0.92	0.77	7.72	1.15	224~207	0.14~0.69	2.80~56.1	0.14
	藻類	1.38	0.69	15.0	2.31	23.8~186	0.17~0.69	68.0	0.17
	藻類	1.10	0.63	3.34	0.63	7.0	0.35		
軟体動物 { 筋 肉 臟 殼 }	肉臟	1.12~1.53 1.84~6.20	0.14~0.17 0.23~0.69	0.28~1.49	0.69~1.49	231~3.47	231~3.47	1.26	0.14
	殼			1.03	0.69				
甲殻類 { 筋 肉 臟 殼 }	肉臟	2.55	0.17	0.07	0.35				
	殼	4.89	0.35	0.45	0.35				
棘皮動物 { 生 殖 化 殼 }	果管	1.38	0.69	0.69	1.15				
	殖化殼	3.14 0.18	0.35 0.46	0.20 0.09	0.69 0.10				
魚類 { 筋 肉 臟 鰓 便 組 }	肉臟	5.0 0.6~1.68	0.02 0.10~0.14	0.003~0.18 0.017~1.17	0.12~0.23 0.35~0.69	0.77~1.03	0.07~0.69	0.42~1.15	0.14~0.23
	鰓組	0.3 0.15~0.21	0.10 0.05~0.07	0.028~0.29	0.07~0.12				

核 $k_1, k_2$	種 (1/d)	Zn		Cd		Ru		Ce	
		$k_1$	$k_2$	$k_1$	$k_2$	$k_1$	$k_2$	$k_1$	$k_2$
藻類 { 緑 褐 紅 }	藻類	4.93	0.17	1.87	0.17	30~400 46.0~64.4 21.0~56.0	1.0 0.23 0.35		
	藻類					253~7.65 46.0~6.90 2.53	0.46~1.39 0.23 0.69		
	藻類	1.19	0.17	1.84 4.5~13.8	0.23 0.09~0.23	3.45	0.23		
軟体動物 { 筋 肉 臟 殼 }	肉臟			0.27	0.69		0.69	5.75 278 0.92	0.23 1.39 0.46
	殼								
甲殻類 { 筋 肉 臟 殼 }	肉臟					0.74 0.92	0.14 0.23	1.05	0.07
	殼							0.07	0.23
棘皮動物 { 生 殖 化 殼 }	果管			5.0	0.50				
	殖化殼								
魚類 { 筋 肉 臟 鰓 便 組 }	肉臟	4.42	0.17	0.034	0.17		0.35~1.39		
	鰓組			1.20 0.014~0.23	0.12 0.07~0.23				

$$q = c_0 k_1 t e^{-(k_2 + \lambda)t} \quad (r = k_2) \quad (5-46)$$

$$\left. \begin{aligned} q_{\max} &= c_0 K \left( \frac{r + \lambda}{k_2 + \lambda} \right) \frac{r + \lambda}{k_2 - r} = A c_0 K \\ \text{at } t &= \frac{1}{r - k_2} \log_e \frac{r + \lambda}{k_2 + \lambda} \end{aligned} \right\} \quad (r = k_2) \quad (5-47)$$

$$\left. \begin{aligned} q_{\max} &= 0.37 c_0 k \\ \text{at } t &= \frac{1}{k_2 + \lambda} \end{aligned} \right\} \quad (r = k_2) \quad (5-48)$$

上式中に含まれる $K$ は、水中濃度が一定である場合の濃縮係数であり、したがって、 $r = k_2$  の場合には、最大体内部分濃度と初期水中濃度との比は、濃縮係数の $A$  ( $0 < A < 1$ ) 倍となり、 $r = k_2$  の場合は 0.37 倍となる。

無次元化した $q/c_0 K$ および $c/c_0$ の変化の様子を図5-7に示すが、明らかに生物体内部分濃度の最大値と最大となる時間とは、交換比が小さい場合により大となる。一般に、生物体内部分濃度に最大値が生じる場合には、その時間を $T_m$ とすれば、(5-38)式より、

$$\frac{q(T_m)}{c_0 K} = \frac{c(T_m)}{c_0} \quad (5-49)$$

という関係が成立する。上式は、体内部分濃度の最大値は、最大となる時間における水中濃度に濃縮係数を乗じたものに等しく、あるいは、最大となる時間において無次元化した函数 $q/c_0 K$ 、 $c/c_0$ の値は等しくなることを意味するもので、図5-6においてもこうした関係が見られる。

### 3-2-3 周期的濃度変化に伴う濃縮

放射性物質が環境へ移行する速度が、何らかの原因で周期的に変動する場合はもちろん、一定速度で連続的に移行する場合でも、移行地点が感潮河口や、潮汐の影響の大きい港湾などであれば、水中濃度の周期的変動が起ころう。いま、こうした変動を(5-50)式のように周期 $T_p$ の振動函数として模式化すると、生物体内部分濃度は(5-51)式のように求まる。

$$c(t) = \frac{c_0}{2} \left( 1 - \cos \frac{2\pi}{T_p} t \right) \quad (5-50)$$

$$q = \frac{c_0 K}{2} \left\{ 1 - \frac{e^{-k'_2 t}}{1 + (k'_2 T_p / 2\pi)^2} - \sqrt{\frac{1}{1 + (2\pi / k'_2 T_p)^2}} \sin \left( \frac{2\pi}{T_p} t + \alpha \right) \right\}$$

$$\tan \alpha = k'_2 T_p / 2\pi \quad (5-51)$$

$$k'_2 = k_2 + \lambda$$

十分に時間が経過すると、上式中の第2項は無視でき、図5-8に示すように、 $q$ は $c_0 K/2$ が平均軸である周期 $T_p$ なる振動函数となる。 $\alpha$ は水中濃度変化からの位相の遅れである。また、体内部分濃度も周期的に最大となり、その値は(5-52)式で示される。

$$q_{\max} = \frac{c_0 K}{2} \left\{ 1 + \sqrt{\frac{1}{1 + (2\pi / k'_2 T_p)^2}} \right\} = B c_0 K \quad (5-52)$$

上式中の $c_0 K$ は、水中濃度が一定である場合の体内部分平衡濃度であり、したがって、水中濃度が周期的に変動する場合の体内部分最大濃度は、平衡濃度の $B$ 倍となることを意味する。

$B (= q_{\max} / c_0 K)$ は、周期 $T_p$ 、排泄係数と崩壊定数の和である $k'_2$ によって決まる無次元数であり、それらの値の大小に応じて1から1/2に変化する。ただし、 $k'_2$ については、これが濃縮係数の分母にも含まれるものであることから明らかなごとく、その大小が $q_{\max}$ の大小を意味するものではない。

#### 3-2-4 拡散型濃度変化に伴う濃縮

外洋や比較的広い面積を有する湾内において、放射性物質が一時的に投入される場合には、種々の原因に基づいてその海域に存在する水理的な混合作用により拡散し、放射性核種の海中濃度は時間とともに変化する。拡散現象については、種々の初期、境界条件、乱れ混合の様体に対して解析がなされているが、それらと現実との適合性の問題はさておき、ここではCarslawとJaegerとによって得られている解<sup>61)</sup>を現象のモデルとして採用する。

拡散による海中濃度の変化は、時間、位置の関数として表わされるが、最大濃度の変化は放射性物質の投入地点で生じ、したがってまた、水産物の汚染もその地点で最大となる。いま、投入された放射性物質が、瞬間的に半径 $R$ の範囲内に一定濃度 $C_0$ で分布し、一様な混合強度と混合深さのもとで拡散するとすれば、投入地点における濃度変化は、(23)式のように、また生物体内部分濃度は(24)式のように示される。ただしここでは、放射性核種の崩壊定数は、排泄係数に比べて無

視しうるものとする。

$$c = c_0 \left( 1 - e^{-R^2/4Dt} \right) \quad (5-53)$$

$$q = c_0 k_1 e^{-k_2 t} \int_0^t \left( 1 - e^{-R^2/4Dt} \right) e^{k_2 t} dt \quad (5-54)$$

ここに、Dは拡散係数である。(5-54)式の解析は数値計算の手法に頼らざるを得ないが、いま上式を $c_0 K$ で除し、無次元化された $q/c_0 K$ を $k_2$ 、 $R^2/D$ 、 $t$ の函数とみると、(5-57)式に示すような関係が得られる。

$$\begin{aligned} \frac{q}{c_0 K} \left( \frac{k_2}{m}, \frac{mR^2}{D}, mt \right) &= \frac{k_2}{m} e^{-\frac{k_2}{m} mt} \int_0^{mt} \left( 1 - e^{-\frac{mR^2}{4Dt}} \right) e^{\frac{k_2}{m} t} dt \\ &= k_2 e^{-k_2 t} \int_0^t \left( 1 - e^{-\frac{R^2}{4Dt'}} \right) e^{k_2 t'} dt' = \frac{q}{c_0 K} \left( k_2, \frac{R^2}{D}, t \right) \\ &\quad (t = mt') \end{aligned} \quad (5-57)$$

これによれば、 $q/c_0 K$ の時間的変化の状態は $k_2$ 、 $R^2/D$ のみによって決まり、ある $k_2$ 、 $R^2/D$ の値に対して $q/c_0 K$ の時間的変化は、前者の変化の時間スケールを $m$ 倍して求めることができる。こうした関係および(5-49)式に示す関係を利用すれば、 $k_2$ 、 $R^2/D$ の多くの値の組合せに対する $q/c_0 K$ の時間的変化、また最大値などを推定することができる。

いま $k_2$ としては0.5日から10日の半値到達時間に対応する値として $5.774 \times 10^{-2} (1/\text{hr})$ から $2.887 \times 10^{-3} (1/\text{hr})$ の間4段階にとり、また拡散係数Dは $10^5 (\text{cm}^2/\text{sec})$ から $10^7 (\text{cm}^2/\text{sec})$ の値、初期の濃度分布半径Rは0.5 mから2 m程度の値を仮定し、上記のR、Dの範囲より $R^2/D$ としては1 (hr)、10 (hr)、 $10^2$  (hr)の3段階の値をとって、 $k_2$ 、 $R^2/D$ の各組合せについて数値計算によって $q/c_0 K$ の時間的変化を求めた。

図5-9に $R^2/D$ が1 (hr)、つまり拡散混合の度合いが比較的大きく、水中濃度の変化が急激な場合の生物体内部分濃度の時間的変化を示す。水中濃度は3時間余りで初期濃度の $1/10$ となるような速度で減少するが、一方体内部分濃度は、 $k_2$ が大きい程水中濃度変化の影響を受けて、早期に最大に達する一方、その減少速度も大きい。 $k_2$ が小さくなると、早期に最大に近い値に達して比較的ゆるやかに増加し、かなりの時間の経過後に最大に達する。その後の減少速度は小さく、長時間後においても体内汚染は残留する。また(5-49)式に示すように、 $q/c_0 K$ は $c/c_0$ 曲線との

交点で最大となっている。なお、 $q$  の変化は、 $q/c_0K$  の変化を  $c_0K$  倍したものになることはいうまでもない。

つぎに、 $R^2/D$  が 10 (hr)、すなわち拡散混合の度が前述のその  $1/10$  であって、水中濃度は 20 時間余りで初期濃度の  $1/10$  に減少する場合については、図 5-10 に示すような体内部分濃度の変化が得られる。 $q/c_0K$  の増加、減少に関しては、 $R^2/D$  が 1 (hr) である場合と同様なことがいえるが、 $q/c_0K$  が最大となる時間、最大値は大巾に増加する。さらに  $R^2/D$  が 100 (hr) となると図 5-11 に示すように、 $q/c_0K$  が最大となる時間、最大値はさらに増大し、また比較的大なる体内汚染が残留する時間巾も相当長くなる。

以上の結果をもとに、 $q/c_0K$  が最大となる時間  $T_m$ 、および最大値  $q_{\max}/c_0K$  と  $k_2$  との関係を求め、それぞれ図 5-12、5-13 に示す。 $T_m$ 、 $q_{\max}/c_0K$  はいずれも考えている範囲内の  $k_2$  の値に対しては、近似的に  $k_2$  を底とし、ある定数を指数とするような函数とみなすことができ、 $T_m$ 、 $q_{\max}/c_0K$  は、両対数紙上で  $k_2$  の増加に伴ってそれぞれ直線的に減少、増大している。図示はしていないが、 $T_m$ 、 $q_{\max}/c_0K$  と  $R^2/D$  との関係にも同様な傾向が認められた。図 5-11 中に点線で示した  $T_m$  と  $k_2$  との関係は、 $T_m$  と  $R^2/D$  との関係図をもとにして得られたものであり、こうしてそれぞれの関係図を組み合わせる用いることによって、種々の  $k_2$ 、 $R^2/D$  に対応する  $T_m$ 、 $q_{\max}/c_0K$  を知ることが可能である。

## 第 4 節 直接的汚染に関する実験的検討<sup>52)</sup>

### 4-1 実験の目的

前節においては、環境水中の放射性核種が、食餌生物を経由しないで環境水から直接的に水産生物へ移行し、しかも環境水中濃度が非定常的に変化する場合について、生物体の汚染の変化を理論的に解析した。その過程では、環境水の汚染が定常である場合に、濃縮の機構は指数函数モデルによって表現され、モデルを規定する摂取、排泄速度係数は環境水の汚染が非定常である場合にも適用できることを前提としている。本節では、試料生物として海藻類、めだかを、放射性核種として  $^{137}\text{Cs}$  を用い、指数函数モデルの適用性を実験的に検討するとともに、環境水の非定常汚染に対する数学的解析の妥当性をも検討する。

### 4-2 実験方法

#### 4-2-1 試料生物と放射性核種

海藻はほんだわら (*Sargassum fulvellum*, 褐藻類)、みる (*Codium fragile*)、あな  
あおさ (*Ulvapertusa*)、あさみどりしおぐさ (*Gladophora densa*) (以上緑藻類) の計4  
種で、海水とともに敦賀湾で採取したものであり、めだか (*Oryzias latipes*) は市販の成魚  
を用いた。後者は通称赤めだか (Japanese killifish) ともいい、体長は2.5~3 cmで、個  
体差の少ない試料生物としてしばしば生物実験に用いられているものである。核種としては、通常  
の環境水中でイオンとして存在し、特異な吸着性をもたないもの、また試料の $\gamma$ 線測定が可能であ  
るものという観点から  $^{137}\text{Cs}$  を選んだ。これはまた比較的長い半減期 (30年)、高い崩壊エネ  
ルギー (0.52 Mev) を有し、保健物理学的に問題となる核種の一つである。 $^{137}\text{Cs}$  は日本同位  
元素協会より入手した塩化物の形のものを希釈して用いた。

#### 4-2-2 試料生物の養殖方法

海藻、めだかはそれぞれ5 lの海水、水道水を含む透明ガラスビン中で養殖した。海水は使用に  
先立ってガラスウールでろ過し、浮遊物を除去した。養殖ビンは、4種類の海藻が共存するもの2  
個、それぞれ約150匹のめだかを含むもの3個を用意し、これらを大型水槽に入れ、水道水で常  
時冷却してビン内水温を16~18℃に保持するとともに、ビン内を曝気することによって、海藻  
類に対しては炭酸ガスを補給し、また適度の水流を生ぜしめ、めだかに対しては酸素を補給した。  
なお、めだかは、実験中に予想されるところの排泄物による水中元素濃度の変化を最小限に止める  
ため、実験を開始するに先立って3日間水道水中に放置して排泄を促進させ、実験開始後は同様な  
理由により、また間接的汚染を防止し、めだかの成長をさけるため、食餌物はいっさい投与しな  
かった。

#### 4-2-3 水中核種濃度と濃度変化の形式

各試料生物について、摂取係数 $k_1$ 、排泄係数 $k_2$ 、濃縮係数 $K (=k_1/k_2)$ などを求めるた  
め、それぞれ海藻類、めだかを含む2個の養殖ビンにおいては、水中の $^{137}\text{Cs}$ 濃度を一定に保持  
した。実験期間中の平均濃度は、海藻類、めだかの場合にそれぞれ902 cpm/ml、1127 cpm/ml  
であり、これを中心とした濃度の変動巾は測定の確率的変動も含めて最大10%程度であった。

また(5-53)式に示す拡散型水中濃度変化に伴う試料生物の汚染の過程を検討するため、それ  
ぞれ海藻類、めだかを含む2個のビンにおいては、 $R^2/D$ が100 (hr)である場合に相当する  
濃度変化を生ぜしめた。実際には連続的に濃度を変化させることが困難であるため、ビン内の液を  
排出し、排出量と同量の海水あるいは水道水を注入するという方式によって階段状に濃度を変化せ  
しめた。このためには(5-53)式に示される水中濃度変化を図上で表わし、ある時間 $t_1$ におけ



る濃度  $c_1$  が、差のあまり大きくない範囲で  $c_2$  となる時間  $t_2$  を、 $c_2$  が時間  $t_1 \sim t_2$  の間の水中濃度の平均値となるよう図上で決めるとともに、その時間におけるビン内液の交換量を  $V(1 - c_2/c_1)$  として求めた。 $V$  はビン内液の総量である。初期の  $^{137}\text{Cs}$  の濃度は、海藻類、めだかの場合にそれぞれ  $902 \text{ cpm/ml}$ ,  $2210 \text{ cpm/ml}$  であった。

さらに、めだかを含む1個のビンにおいては、水中濃度の周期的変動の一つのモデルとして、周期を2日として矩形波状に濃度を変動せしめた。このためには、 $^{137}\text{Cs}$  を含むビン内の液を予備のガラスビンに排出し、内部をめだかとともに水洗したのち、水道水を注入するという操作、またこの逆の操作を1日周期でくり返し行なった。最大濃度の平均値は  $965 \text{ cpm/ml}$  であり、最大濃度の変動巾は8%以内であった。

以上のいずれの場合においても、養殖ビン内の液が、排泄物他によって汚濁したとみられるときには、それを所定の濃度に調整した海水あるいは水道水によって更新した。

#### 4-2-4 測定試料の調整および測定方法

海藻類は、茎あるいは単葉を根や株から切断し、これをじょうぶん水洗して表面の汚染を除去する。続いて赤外線燈によって30分間乾燥し、その後細かく切断して1種の海藻については3~5個の測定皿に分け入れ、これらを測定試料とした。めだかは水洗に引き続き、メチルアルコールに浸漬して仮死せしめ、10分間自然乾燥した後、6~10個の測定皿におのおの1匹を入れ、これらを測定試料とした。測定試料は、試料調整操作に引き続いて直ちに重量を測定し、その後シンチレーションカウンターによって測定試料中の  $^{137}\text{Cs}$  の放射能強度を測定した。測定試料の  $^{137}\text{Cs}$  の濃度は、単位重量当りの放射能強度として算出し、これらの平均値として試料生物の  $^{137}\text{Cs}$  の濃度を求めた。測定試料の濃度の差は、海藻の場合には極めて小さいが、めだかの場合には比較的濃度のばらつきが大きく、まれではあったが、平均値の2倍にも達する高濃度のものが出現した。濃度差のはなはだしい場合には、測定試料を増加するとともに、極端な濃度のものは除外した。こうした現象は、めだか各個体において、 $^{137}\text{Cs}$  の蓄積性部分（筋肉など）と非蓄積性部分（骨など）との重量比が一定でない場合に生じやすいものと思われる。

また液中の  $^{137}\text{Cs}$  の濃度は、1測定毎に2 ml を2個の測定皿に採取し、これらの  $\gamma$  線強度を測定して単位体積当りの放射能強度を算出し、2個の測定試料の平均値を液中濃度とした。ただし濃縮係数や、摂取速度係数、排泄速度係数などを算出する場合には、生物体内濃度の次元と合致させるために、水、海水ともに1 ml を近似的に1 g とみなし、単位重量当りの放射能強度として計算を進めた。

#### 4-3 実験結果の解析と考察

##### 4-3-1 定常汚染に伴う $^{137}\text{Cs}$ の濃縮

###### 1) 海藻類の場合

海水中の  $^{137}\text{Cs}$  の濃度を一定に維持した場合、海藻類の体内濃度と海水中濃度との比  $q/c_0$  が、時間的に変化する様子を図 5-14 中に実線で示す。どの海藻についても体内濃度は平衡値に向かって増加し、10 日前後で平衡に達している。体表面での物理化学的な吸着による汚染は、ほぼ瞬間的に生じるものであり、汚染の度合が時間とともに漸増するという事実は、 $\text{Cs}$  の摂取が  $\text{Cs}$  と生物体との生理化学的相互作用に基づくものであることを意味している。平衡時の濃縮係数は、ほんだわら、あさみどりしおぐさ、あなあおさ、みるについて図からそれぞれ 4.32, 2.68, 1.98, 1.15 の値が得られた。褐藻類であるほんだわらの濃縮係数が最も大きく、他の緑藻類がこれに続いている。表 5-2 に示す檜山らによる結果では、緑藻、褐藻、紅藻の濃縮係数は、それぞれ 1.2, 2.0, 1.6 であって、本実験によるものと大差ない。比表面積は、あさみどりしおぐさ、ほんだわら、あなあおさ、みるの順に大きいことが観察されたが、ほんだわらを除いて緑藻類についてみれば、濃縮係数の大きさの順位と、比表面積の大きさの順位とは一致している。つぎに述べるめだかによる  $^{137}\text{Cs}$  の濃縮、および表 5-2 から明らかなように、 $\text{Cs}$  は特に筋肉組織に濃縮されやすく、魚類の場合では通常数 10 の値が報告されているが、これからみると 1~4 の濃縮係数は大きな値ではなく、藻類による  $\text{Cs}$  の濃縮に関しては特異な現象は見られないといえる。

つぎに、図 5-14 より得られた濃縮係数  $K$  を用い、それぞれの海藻について  $(1 - q/c_0 K)$  の値を求め、それらを片対数紙上に示すと、図 5-15 のように普通尺で表わした時間に対してほぼ直線関係が得られる。したがって  $\text{Cs}$  による海藻の汚染に対しては、(5-38) 式に示した摂取、排泄の機構を適用することができる。これらの直線の勾配から排泄速度係数  $k_2$  を求め、これらを表 5-5 に示す。なお、 $^{137}\text{Cs}$  の崩壊定数  $\lambda$  は  $10^{-5}$  ( $1/d$ ) 程度であるので、 $k_2$  に対して十分無視できる。4 種の藻類の  $K$  は 1 以上であり、したがってまたどの海藻についても  $k_1$  は  $k_2$  より大きく、 $k_1$  は  $0.264 \sim 1.84$  ( $1/d$ )、 $k_2$  は  $0.230 \sim 0.647$  ( $1/d$ ) である。半値到達時間  $T_{1/2}$  は  $1.07 \sim 3.01$  (d) であって、平衡に達するに要する時間も比較的短い。檜山らが示した表 5-2 によれば、緑藻、褐藻、紅藻の半値到達時間は、 $0.9 \sim 1.1$  (d) であり、檜山らの結果をもとに得た表 5-5 によれば、それらについての  $k_1$ ,  $k_2$  はそれぞれ  $0.92 \sim 1.38$  ( $1/d$ )、 $0.63 \sim 0.77$  ( $1/d$ ) となっている。

###### 2) めだかの場合

水中濃度が一定である場合の体内平均濃度の変化は、図 5-16 に示すように時間とともに増加し、

表5-5 海藻による  $^{137}\text{Cs}$  の摂取に関する諸係数値

藻 類	K	$k_2$ ( $1/d$ )	$k_1$ ( $1/d$ )	$T_{up}$ (d)
み る	1.15	0.230	0.264	3.01
ほ ん だ わ ら	4.32	0.426	1.84	1.63
あ な あ お さ	1.98	0.557	1.10	1.25
あさみどりしおぐさ	2.68	0.647	1.73	1.07

22日後においても平衡値に達する傾向は認められない。体内濃度が無限に増大することはないから、図5-16は平衡値に達するまでの過程の一部を示すに過ぎないが、この部分についての変化は時間に対してほぼ直線的とみなすことができる。この変化はまた、めだかの各組織、器管における濃度変化の総合されたものとして解釈せねばならないが、骨などの硬組織における  $\text{Cs}$  の濃縮性は低いから、筋肉や内臓における濃縮が主として関与していると考えられる。ちなみに体内平均濃度と水中濃度との比（濃縮率）は、22日後において約7、頭部と体部の濃度の比は約1:8であって、体部における濃縮がきわめて大きい。表5-4によれば、魚類の筋肉における濃縮係数は25、内臓、硬組織ではそれぞれ6~12、3であるが、頭組織と筋肉とにおける濃縮係数の比はほぼ1:8になっている。また筋肉の半値到達時間は30日であり、筋肉組織においては濃縮能力が高く、排泄が遅いことを示している。本実験において、22日後になおまだ濃縮が起きていることも、上記の事実を考慮すれば妥当な結果であろう。

図5-16に示される体内平均濃度の変化は、見かけ上体内への摂取機構のみが存在し、排泄が行なわれないとみなすことができる。したがって、(5-38)式において  $k_2$  および  $\lambda$  を無視し、 $dq/dt = k_1 c$  の直線の勾配から  $k_1$  を求めると0.383 ( $1/d$ ) の値が得られるが、これはいうまでもなく、めだか個体における平均的な摂取速度係数である。

#### 4-3-2 非定常汚染に伴う $^{137}\text{Cs}$ の濃縮

##### 1) 海藻類の場合

海水中の  $^{137}\text{Cs}$  の濃度を拡散型に変化させた場合について、ほんだわら、あさみどりしおぐさ、あなあおさの体内濃度と海水中初期濃度との比  $q/c_0$  が、時間的に変化する様子を図5-14中に点線で示す。海水中濃度が一定の場合は平衡値に向って濃縮が続いているが、海水中濃度が減少する場合は、海水中濃度が大きい初期では摂取によって体内濃度は増大し、後期には摂取量に比べ排泄

量が大となって体内濃度は減少している。

つぎに、図5-17にはすでに得られた濃縮係数により  $q/c_0$  を除した値  $q/c_0 K$  と、海水中濃度  $c/c_0$  との変化を実線で、また得られた  $k_2$  の上、下限の値および海水中濃度変化を規定する  $R^2/D (= 100 \text{ hr})$  の値を用い、(5-57) 式で計算される  $q/c_0 K$  の理論上の変化を点線で示す。1.5 日で初期濃度の  $1/2$  となるような海水中濃度の変化に対して、 $q/c_0 K$  は約2日間比較的急激に最大値に向って増大し、以後はゆるやかに減少している。こうした変化の過程は、定性的には理論曲線とも一致し、また  $q/c_0 K$  が最大となる時間と、あさみどりしおぐさ、あなあおさ、ほんだわらのそれぞれの  $k_2$  に対して図5-13より求めた理論上の時間、42, 47, 56 時間との差も数時間であって比較よく一致しているといえる。変化の過程を定量的にみた場合、初期においては理論値と大きな差はなく、最大値もあさみどりしおぐさ、あなあおさについては、理論値 0.45, 0.42 との差は 10 % 以下である。ただし後期においては、あなあおさの場合を除いて、理論曲線との差異は次第に大きくなっている。こうした原因は、一つには実験時の水中濃度変化が階段上変化であるための蓄積誤差であるとも考えられる。また一つには、藻類の組織に摂取された  $Cs$  のうちには、組織に結びついてターンオーバーに関与しないものが存在する可能性もある。

Williams<sup>62)</sup> によれば、 $^{137}Cs$  を濃縮したクロレラを水中で洗浄した場合、60~70 % の  $^{137}Cs$  が組織と強固に結合し、排泄されない。また Scott<sup>26)</sup> は、 $Cs$  は光合成の中間生成物と錯化合物を形成し、組織内に摂取されたものの移動性は、摂取の過程にあるものと異なると述べている。

## 2) めだかの場合

つぎに水中濃度を拡散型に変化せしめた場合の赤めだかの体内濃度の実測値、および理論曲線を図5-18に示す。理論曲線は、すでに得た  $k_1$  および水中濃度変化を規定する  $R^2/D$  の値 (100 hr) を、次式に代入して計算した。

$$q/c_0 = k_1 \int_0^t (1 - e^{-R^2/4Dt}) dt \quad (5-58)$$

初期における体内濃度は、理論値を幾分上まわり、後期においては下まわるという傾向がみられるが、全体としての増加の傾向は定性的には理論曲線に合致している。測定値の変動は、先にも述べたとおり、めだかの各個体において、 $^{137}Cs$  の蓄積性部分と非蓄積性部分との重量比が一定しない。また、水中濃度変化が実際には階段状であるためなどによるものと推定される。

水中濃度を矩形波状に周期的に変動させた場合の実測値、理論値は図5-16に示すとおりである。いま、水中濃度が図5-19に示すように周期  $T$  で変動するとすれば、時間  $nT$ 、 $(n + \frac{1}{2})T$  にお

ける生物体内濃度は、それぞれ (5-59) ~ (5-62) 式のようになる。

$$[q]_{t=nT} = \begin{cases} c_0 K \frac{1+e^{-k_2 nT}}{1+e^{-k_2 T/2}} & (k_2 \neq 0) \\ c_0 k_1 \frac{n-1}{2} T & (k_2 = 0) \end{cases} \quad (5-59)$$

$$(5-60)$$

$$[q]_{t=(n+\frac{1}{2})T} = \begin{cases} c_0 K \frac{1-e^{-k_2 (n+1)T}}{1+e^{-k_2 T/2}} & (k_2 \neq 0) \\ c_0 k_1 \frac{n}{2} T & (k_2 = 0) \end{cases} \quad (5-61)$$

$$(5-62)$$

めだかについては実験の期間内で  $k_2$  は零であり、周期2日、 $k_1$  として  $0.383 (1/d)$  を用いて各時点における理論値が求められる。周期変動の初期においては、実測値は理論値とよく一致しているが、以後においては幾分変動が大きい。

## 第5節 総 括

本章ではまず、水産生物が環境水中にある放射性核種によって直接的に、また汚染生物を食餌することによって間接に汚染される機構を、水産生物の生理現象や生態学に基づいて、主として定性的に考察するとともに、この機構を直接摂取係数、間接摂取係数、排泄係数などを定義することによって定量的に表現し、いわゆる Exponential law をさらに一般化した。

水産生物の放射能汚染に関して重要な指標である濃縮係数は、上記の諸係数によって定量的に示され、水産生物における摂取、排泄などの生理現象との関連性が明確にされた。しかし、特に間接摂取係数については、生態学的、生理学的に不明確な点が多く、今後実際の解析を集積することによって、その意義を判断すべきであろう。さらに、放射性核種と環境水中に存在する非放射性同位元素に関する濃縮係数の差異について考察し、特に環境水中における安定元素と放射性同位元素の存在形態の差異、水産生物体内の既存の元素との交換性の難易を考慮することによって、その差を定量的に表現した。

つぎに、水産生物の汚染が直接的である場合について、体内汚染の動的な機構を解析し、環境水の汚染が定常的である場合については半値到達時間を定義するとともに、これが排泄係数によって

決まることを示した。環境水の汚染が非定常的である場合については、代表的な数例の濃度変化をとりあげ、水産生物の汚染の時間的変化を解析し、混合希釈度、濃度変化の周期などの環境因子や、摂取、排泄係数と、水産生物の汚染の推移、最大の汚染やそれが生じる時間との関連性を明らかにした。

さらに、ほんだわら、あさみどりしおぐさ、あなあおさ、みるの4種の海藻とめだかを用い、 $^{137}\text{Cs}$  による直接的な汚染の機構を実験的に検討した。海藻については、海水中の  $^{137}\text{Cs}$  の濃度が一定であれば、汚染度の変化は摂取、排泄係数を導入した理論的機構とよく一致し、濃縮係数としては  $1.2 \sim 4.3 (\text{cm}^3/\text{g})$ 、半値到達時間としては  $1.1 \sim 3.0 (\text{d})$  の値が得られた。海水中濃度が拡散型で変化する場合には、海藻の汚染度の推移は、定性的には理論にほぼ一致し、また初期の段階では定量的にも一致した。めだかについては、水中濃度が一定であれば長期間にわたって見かけ上摂取のみが行なわれ、摂取係数としては約  $0.4 (1/4)$  の値が得られた。水中濃度が拡散型で、また周期的に変化する場合の汚染度の推移は、海藻に比べて汚染の機構が単純であるため、比較的よく理論と一致した。

こうした結果に基づけば、定常、非定常状態にある環境水の放射能汚染が水産生物へ移行する機構を解析的にとりあつかうことは、十分意義を有するといえる。

## 参 考 文 献

- 1) 檜山義夫：“水産物の放射能汚染”原子力工業，Vol.10，No.7，P.18，(1964)
- 2) 三宅泰雄：“原子力産業と沿岸漁業”沿岸海洋研究ノート，Vol.5，No.2，P.14 (1966)
- 3) 谷井 潔：“原子力発電の水産業に及ぼす影響”Radioecology についてのシンポジウム講演要旨集，日本放射線影響学会，P.11，(1967)
- 4) “Survey of radioactivity in the sea near Bikini and Eniwetok Atolls, June-11-21”，Univ. of Washington Applied Fisheries Laboratory Report, UWFL-46，(1956)
- 5) Tomiyama, T., Ishio, S. and Kobayashi, K. : “Absorption of  $^{90}\text{Sr}$  ( $^{90}\text{Y}$ )

- by carp", Research in the Efforts and Influences of the Nuclear Bomb Test Explosions, Vol.2, Japan Society for the Promotion of Science, P.1195, (1956)
- 6) Lowman, F.G. : "Marine biological investigations at the Eniwetok test site", Disposal of Radioactive Wastes, Vol.2, IAEA, P.69, (1960)
  - 7) Welander, A.D. and Palumbo, R.F. : "Radionuclide content of oceanic fish, plankton and water in the vicinity of Christmas Island", USAEC Contract AT(45-1)1385, UWFL-88 (TID-4500), (1963)
  - 8) 原子力委員会編: "放射能調査の展望" 通商産業研究社, (1959)
  - 9) Harvey, R.S. : "Uptake of radionuclides by fresh water algae and fish", DPSPV 63-30-3, USAEC Contract AT(07-2)-1, (1964)
  - 10) Davis, J.J., Perkins, R.W., Palmer, R.F., Hanson, W.C. and Cline, J.F. : "Radioactive materials in aquatic and terrestrial organisms exposed to reactor effluent water", Proc. of the 2nd United Nations Intern. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Vol.18, P.13, (1958)
  - 11) Foster, R.F. and McConnon, D. : "Relationship between the concentration of radionuclides in Columbia River water and fish", Biological Problems in Water Pollution (Third Seminar, 1962), U.S. Dept. of Health Education and Welfare, Public Health Service, P.216, (1965)
  - 12) Dunster, H.J. and Farmer, F.R. : "A summary of the biological investigations of the discharges of aqueous radioactive waste to the sea from Windscale Works, Sellafield, Cumberland", United Kingdom Atomic Energy Authority Industrial Group, Safety Branch, Risley, No. IGS-R/R.3, (1958)
  - 13) Dunster, H.J. : "The discharge of radioactive waste products into the Irish Sea. Part 2. The Preliminary estimate of the safe daily

- discharge of radioactive effluent"; Proc. of the Intern. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Vol.9, P.712, (1956)
- 14) Agvedal, P.O., et all : "Biological investigation in the water-recipient at Studsvik, the research establishment of the Swedish Atomic Energy Company "; Proc. of the 2nd United Nations Intern. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Vol.18, P.400, (1958)
  - 15) Ravera, O. : "Radioactivity in freshwater organisms of some lakes of northern Italy"; Biological Problems in water Pollution ( Third Seminar, 1962 ) , U.S. Dept. of Health Education and Welfare, Public Health Service, P.195, (1965)
  - 16) Pendleton, R.C. and Hanson, W.C. : "Absorption of caesium-137 by components of an aquatic community", Proc. of the 2nd United Nations Intern. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Vol.18, P.419, (1958)
  - 17) Chipman, W.A. : "Biological aspects of disposal of radioactive waste into marine environments"; Disposal of Radioactive Wastes, Vol.2, IAEA, P.3, (1960)
  - 18) Ketchum, B.H. and Bowen, V.J. : "Biological factors determining the distribution of radioisotopes in the sea"; Proc. of the 2nd Intern. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Vol.18, P.429, (1958)
  - 19) "生物化学ハンドブック"; 技報堂, P.701, (1966)
  - 20) 小久保清治: "海洋生物学"; 恒星社厚生閣, (1965)
  - 21) 野田春彦: "生物物理化学"; 中央印刷, P.327, (1967)
  - 22) 小栗幹郎: "放射性核種の魚類における吸収および排出時の動き"; 環境と生物における元素の量的関係についての研究懇談会講演要旨集, 原子力安全研究協会, P.10, (1967)
  - 23) 和達清夫: "海洋の事典"; 東京堂出版, (1966)
  - 24) "Radioactive waste disposal into the sea"; Safety Series No 5, IAEA, P.49, (1961)
  - 25) 山県登: "放射線衛生"; 光生館, P.210, (1967)



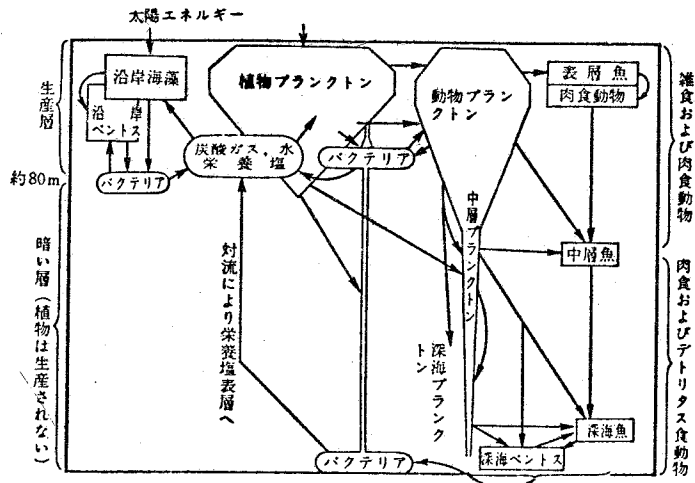
- 26) Scott, R. : "A study of cesium accumulation by marine algae",  
Radioisotope Conf, 1954, Vol.1, Medical and Physiological Applications,  
2nd Conf., Oxford, 19-23 July. Academic Press, P.373, (1954)
- 27) Federov, A.F. : "Mathematical formulas for concentration coefficient  
study of radioactive material to sea biota", Bull. Inst. Oceanogr.  
63 (1304), P.11, (1964)
- 28) Vinogradov, A.P. : "The elementary chemical composition of marine  
organisms", Mem. of Sears Found. Mar. Res. Vol.2, P.647, (1953)
- 29) Goldberg, E.D. : "Biogeochemistry of trace metals", Treatise on  
Marine Ecology and Paleontology, Memoir. Geological Soc. Am. 67 (1),  
P.345, (1957)
- 30) Polikarpov, G.G. : "Radioecology of aquatic organisms", North-  
Holland, (1966)
- 31) 小柳 卓 : "海水中の安定同位元素定量法の実際; 環境と生物における元素の量的関係につ  
いての研究懇談会講演要旨集, 原子力安全研究協会, P.2, (1967)
- 32) Davis, J.J. : "Accumulation of radionuclides by aquatic insects",  
Biological Problems in Water Pollution (Third Seminar, 1962), U.S.  
Dept. of Health Education and Welfare, Public Health Service, P.211,  
(1965)
- 33) Foster, R.F. and Junkins, R.L. : "Off project exposure from Hanf-  
ord Reactor effluent", Document No. HW-63654, Hanford Atomic Prod-  
ucts Operation, Richland, Washington, (1960)
- 34) Krumholz, L.A., Goldberg, E.D. and Boroughs, H. : "Ecological fa-  
ctors involved in the uptake, accumulation and loss of radionucli-  
des by aquatic organisms",  
Effects of Atomic Radiation on Oceanography and Fisheries, Nation-  
al Academy of Sciences-National Research Council, Publ. No.551,  
P.69, (1957)
- 35) Gohar, H.A.F., Hashish, S.E.E., Hassan, A, and Mouloukiah, K. : "An  
experimental study of strontium-90 contained in marine animal fol-

- lowing possible release of radioactive waste in sea water", Proc. of the Third Intern. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Vol. 14, P. 89, (1965)
- 36) 佐伯誠道: "放射性廃棄物の海洋処分による人体の放射線被曝", 原子力工業, Vol. 13, No. 9, P. 36, (1967)
- 37) Weiss, H.V. and Shipman, W.H. : "Biological concentration by killer clams of  $^{60}\text{Co}$  from radioactive fallout", Science, 125 : 695, (1957)
- 38) Krumholz, L.A. and Foster, R.F. : "Accumulation and retention of radioactivity from fission products and other radiomaterials by fresh water organisms", The Effects of Atomic Radiation on Oceanography and Fisheries, National Academy of Science-National Research Council, Publ. No. 551, P. 88, (1957)
- 39) Pendleton, R.C. and Hanson, W.C. : "Absorption of cesium-137 by components of an aquatic community", Proc. of the 2nd United Nations Intern. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Vol. 18, P. 419 (1958)
- 40) Aten, Jr. : "Radioactivity in the marine organisms", Proc. of the 2nd United Nations Intern. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Vol. 18, P. 414, (1958)
- 41) Chipman, W.A. : "Accumulation of radioactive pollutants by marine organisms and its relations to fisheries", Trans. of 2nd Seminar on Biological Problems in Water Pollution, U.S. Public Health Service P. 8, (1959)
- 42) Hiyama, Y. and Shimizu, M. : "On the concentration factors of radioactive Cs, Sr, Cd and Ce in marine organisms", Records of Oceanographic Works in Japan, Vol. 7, No. 2, P. 43, (1964)
- 43) Hiyama, Y. and Matsubara, J.K. : "On the concentration factors of radioactive I, Co, Fe and Ru in marine organisms", Records of Oceanographic Works in Japan, Vol. 7, No. 2, P. 79, (1964)

- 44) 檜山義夫：“放射性物質の海洋処分放射線影響評価と規制法”，日本原子力学会誌，  
Vol.6, No.7, P.406, (1964)
- 45) 海洋放出調査特別委員会：“試算分科会報告書(II)” 原子力安全研究協会，P.39，  
(1967)
- 46) 亀田和久：“Stable法の適用上の問題点”，環境と生物における元素の量的関係につい  
ての研究懇談会講演要旨集，原子力安全研究協会，P.3, (1967)
- 47) 岩井重久，井上頼輝，寺島 泰：“放射性廃棄物による海洋汚染に関する研究”，土木学会  
関西支部年次学術講演会講演概要，P.153, (1964)
- 48) 岩井重久，井上頼輝，寺島 泰：“水中生物による放射性核種の濃縮機構について”，日  
本放射線影響学会第8回研究発表会講演要旨集，P.80, (1965)
- 49) 岩井重久，井上頼輝，寺島 泰：“環境水中放射性物質の濃度変化に伴う生物体内濃度  
の変化”，土木学会第21回年次学術講演会講演概要，P.163-1, (1966)
- 50) 岩井重久，井上頼輝，寺島 泰：“水産生物の放射能汚染に関する研究”，土木学会論文  
集，第154号，P.23, (1968)
- 51) 国際放射線防護委員会：“体内放射線の許容量に関する専門委員会IIの報告”，ICRPシ  
リーズ2, 日本放射性同位元素協会，P.30, (1959)
- 52) 檜山義夫，清水 誠：“放射性物質の摂取と排泄の定量的研究”，文部省研究報告集録，  
P.49, (1967)
- 53) 檜山義夫，清水 誠：“放射性物質による水産物汚染に関する研究”，文部省研究報告集  
録，P.256, (1968)
- 54) Davis, J.J. and Foster, R.F. “Bioaccumulation of radioisotopes  
through aquatic food chains”, Ecology, Vol.39, No.3, P.530, (1958).
- 55) Glaser, R. : “Die Stellung der wasserorganismen im rahmen des  
Strahlenschutz-problems der umgebung kerntechnischer anlagen”, U.S.  
AEC Translation, AEC-tr-5754, (1962)
- 56) 猿橋勝子：“放射性廃液の海洋における化学的挙動の重要性”，環境と生物における元素の  
量的関係についての研究懇談会講演要旨集，原子力安全研究協会，P.8, (1967)
- 57) Revelle, R.R., Folsom, T.R., Goldberg, E.D. and Isaacs, J.D. :  
“Nuclear science and oceanography”, Proc. of the Intern. Conf. on  
the Peaceful Uses of Atomic Energy, Vol.13, P.371, (1956)

- 58) Jones, R.F. : "The accumulation of nitrosil ruthenium by fine particles and marine organism", *Limnol. Oceanogr.*, Vol.5, No.3, P.312, (1960)
- 59) Raymont, J. and Shields, J. : "Toxicity of copper and chromium in the marine environment", *Intern. Conf. on Water Pollution Research*, (London), Pergamon Press, P.275, (1964)
- 60) Chipman, W.A. : "Uptake and accumulation of Cr-51 by the clam, *tapes deccussatus*, in relation to physical and chemical form", *Disposal of Radioactive Wastes into Sea, Oceans and Surface Waters*, IAEA, P.571, (1966)
- 61) Carslaw, H.S. and Jaeger, J.C. : "Conduction of heat in solids", Oxford, (1959)
- 62) Williams, L.G. : "Uptake of caesium-136 by cell and detritus of *euglena* and *chlorella*", *Limnol. Oceanogr.*, Vol.5, No.3, P.301, (1960)

23)  
図5-1 海洋における食物連鎖の模式図



32)  
図5-2 淡水から人に至る  $^{137}\text{Cs}$  の食物連鎖  
(水に対する存在比を示し、%数値は人の摂取の内訳を示す)

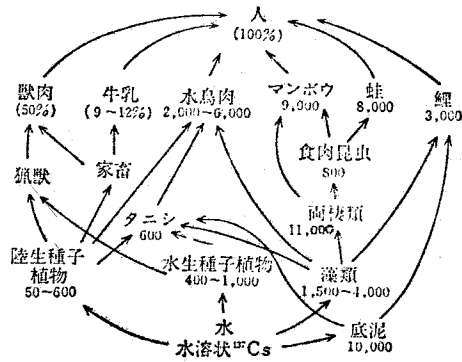


図5-3 海産生物による $^{134}\text{Cs}$ の摂取<sup>1)</sup>

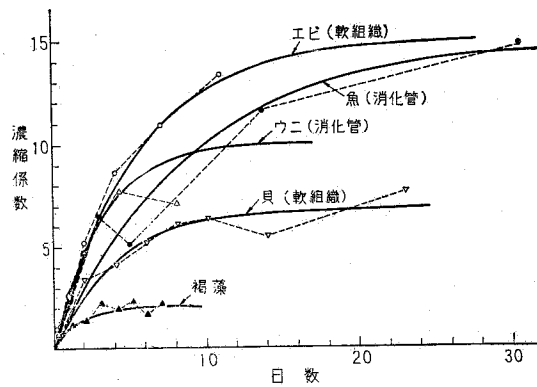


図5-4 生物体内外への放射性核種の移行  
(I~IV、I'、II'；経路番号)

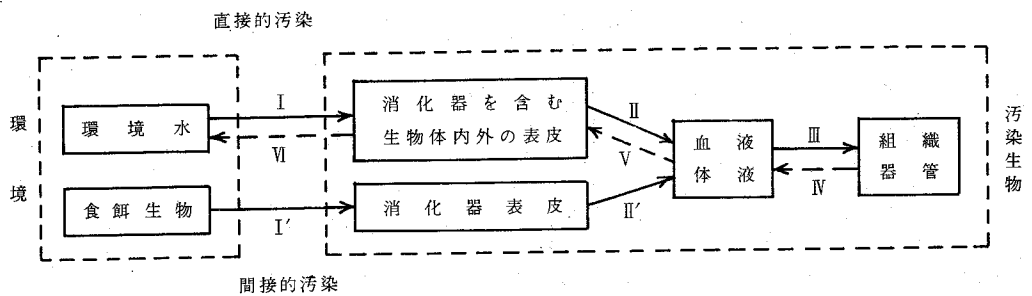


図5-5 直接的、間接的汚染  
による放射性核種の  
移行経路

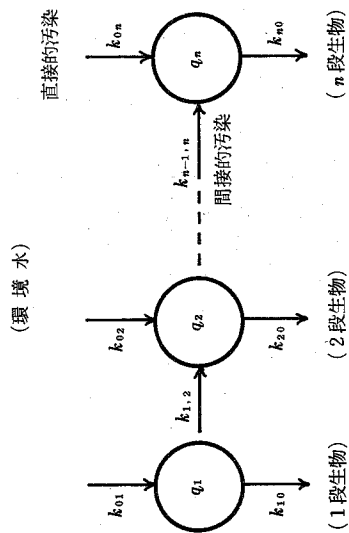


図5-6 一定水中濃度下における生物体内部分濃度の変化

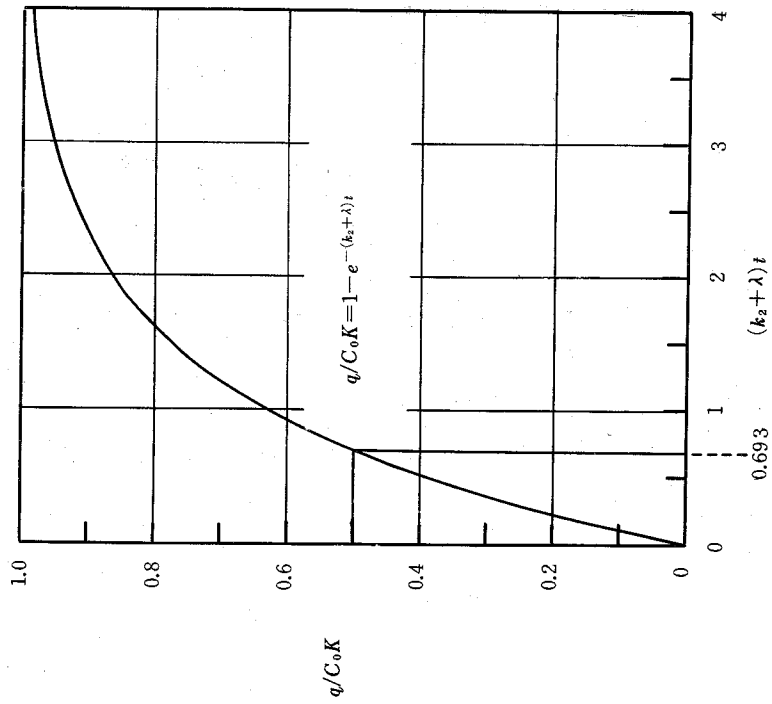


図5-7 指数型水中濃度変化にともなう生物体内部分濃度の変化

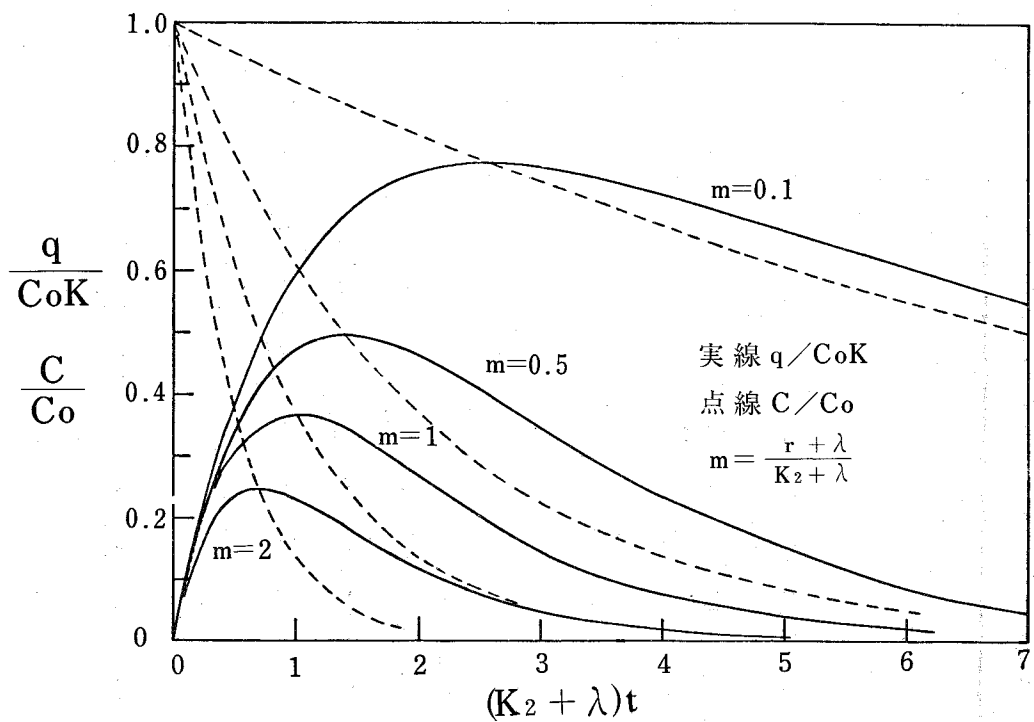


図5-8 水中濃度の周期的変化にともなう生物体内部分濃度の変化

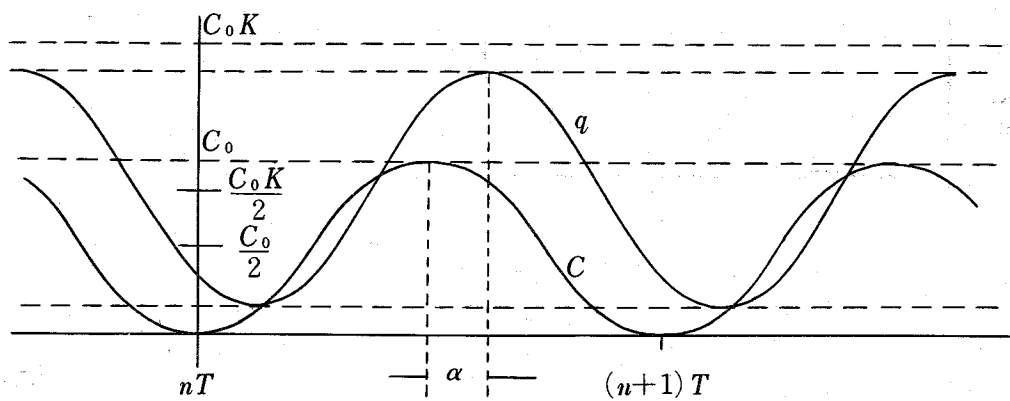




図5-9 拡散型水中濃度変化にともなう生物体内部分濃度の変化-1

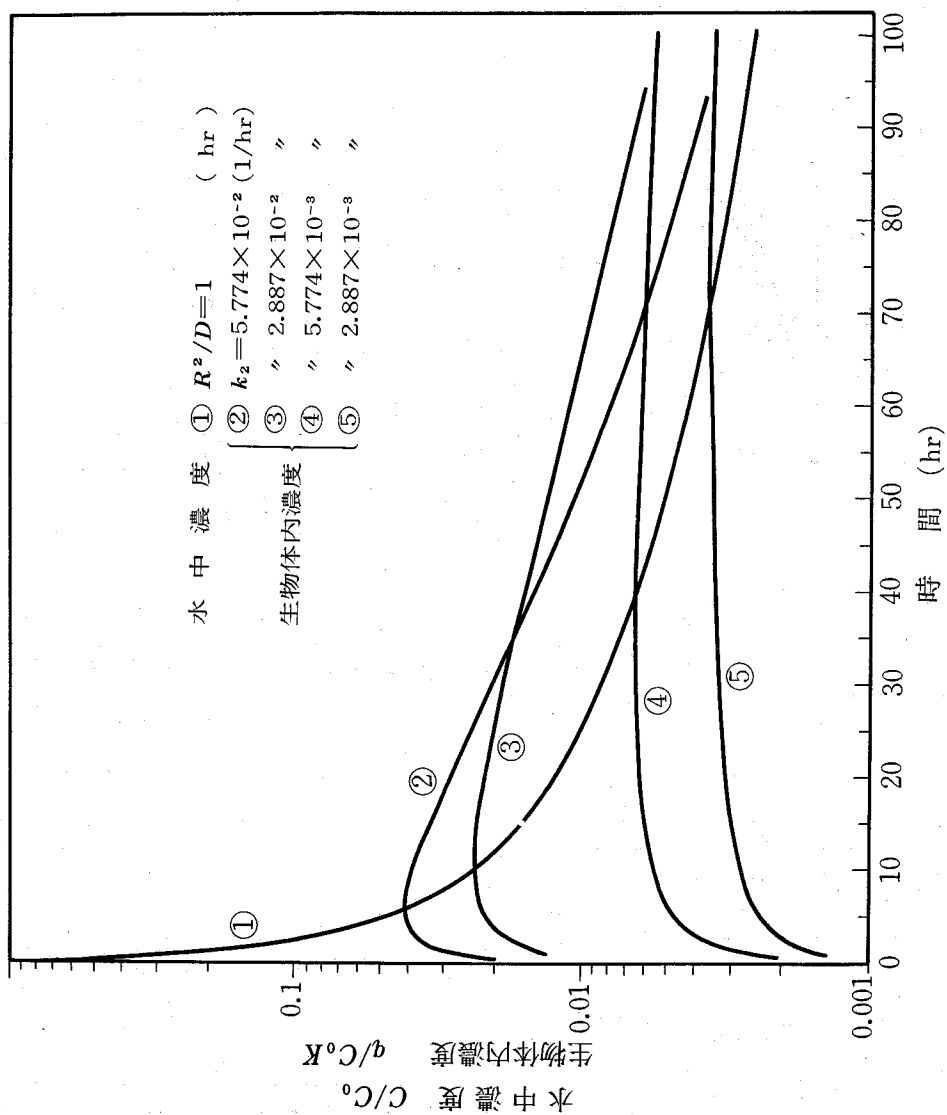


図5-10 拡散型水中濃度の変化にともなう生物体内部分濃度の変化-2

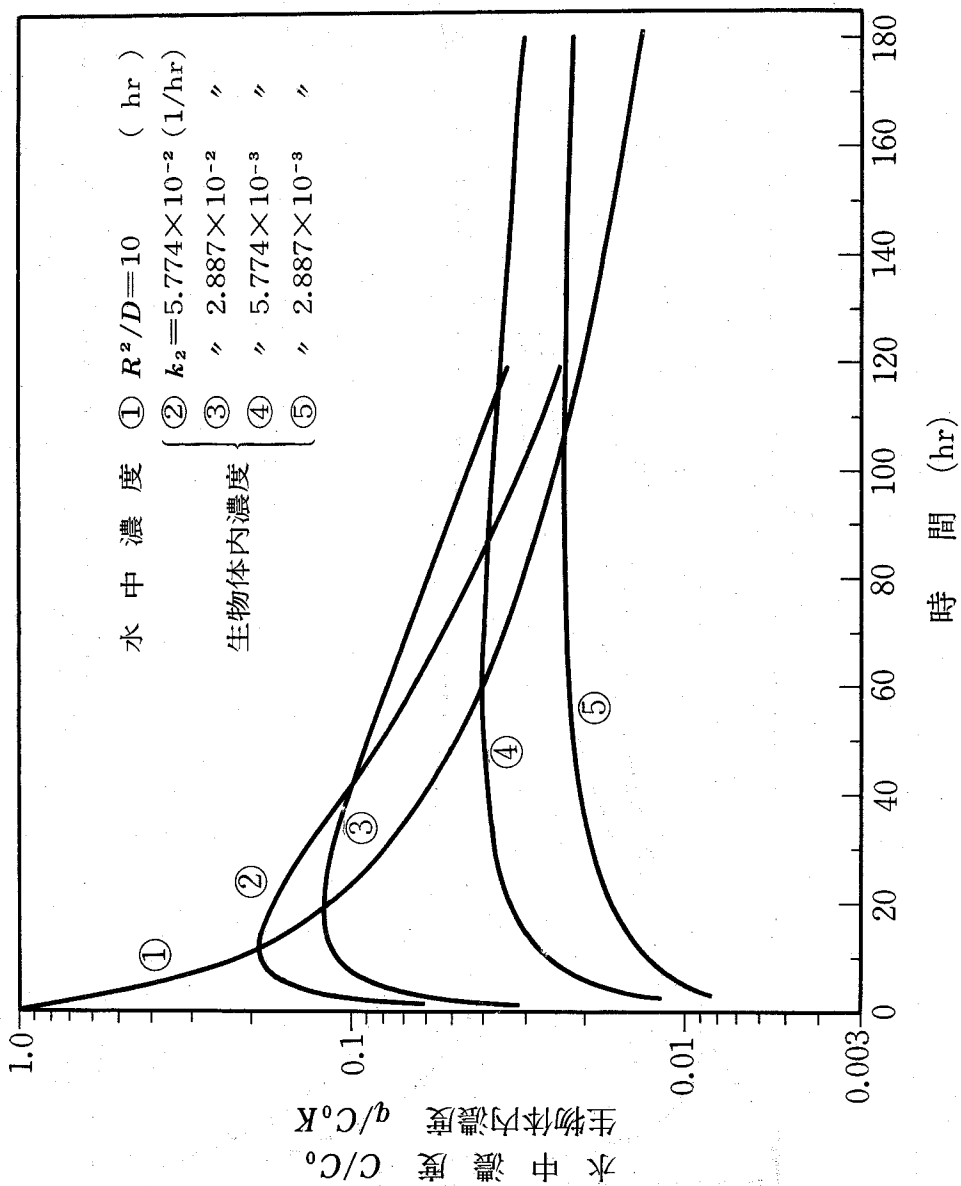


図 5-11 拡散型水中濃度変化にともなう生物体内部分濃度の変化-3

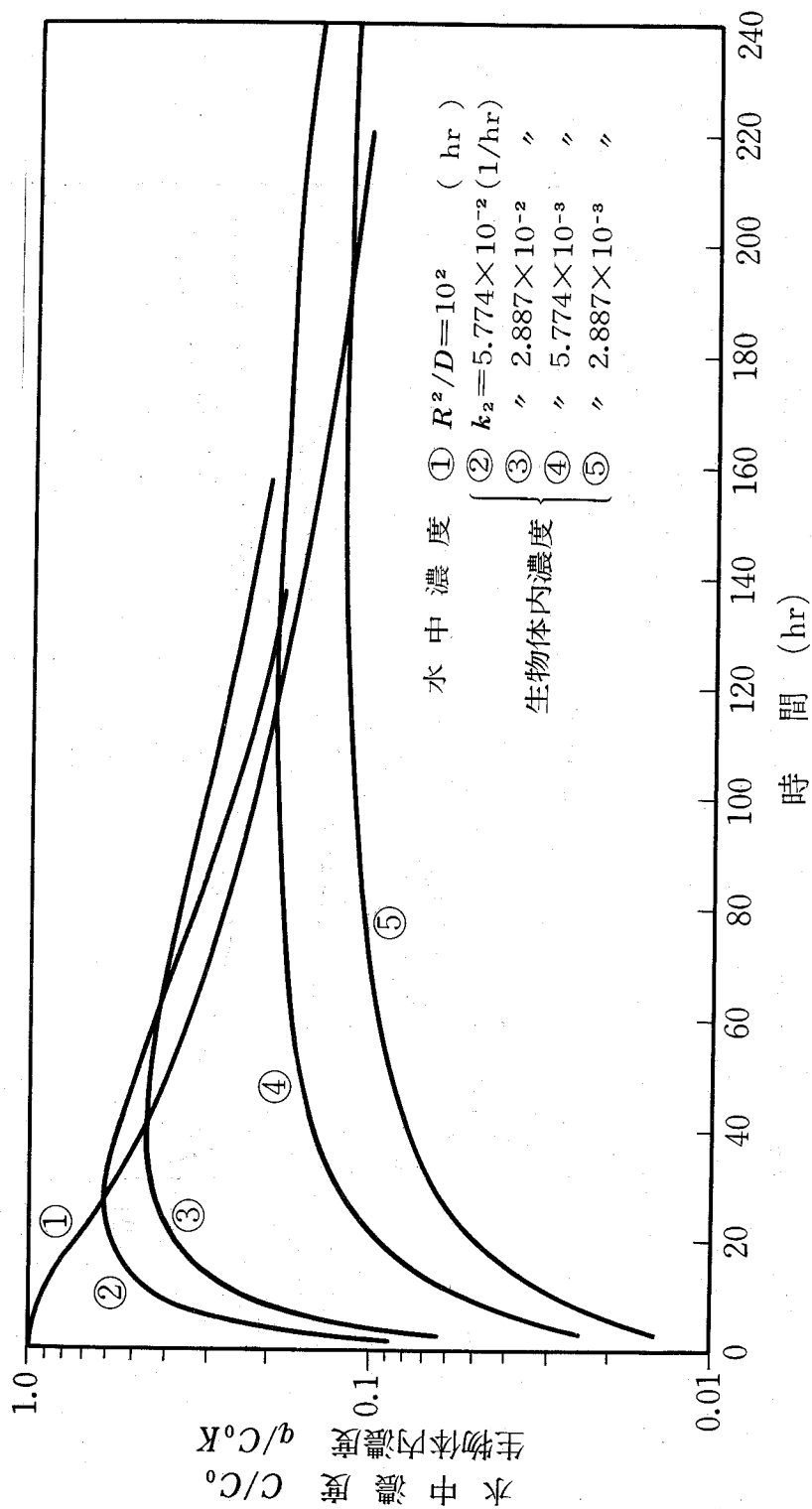


図 5-12  $k_2$  と  $q_{\max}$  との関係

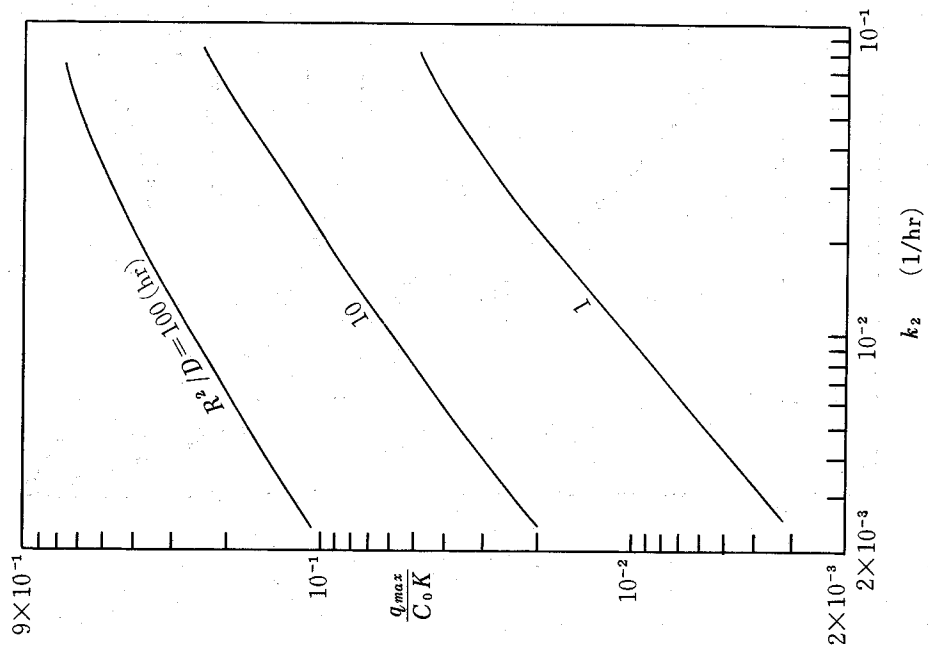


図 5-13  $k_2$  と  $T_m$  との関係

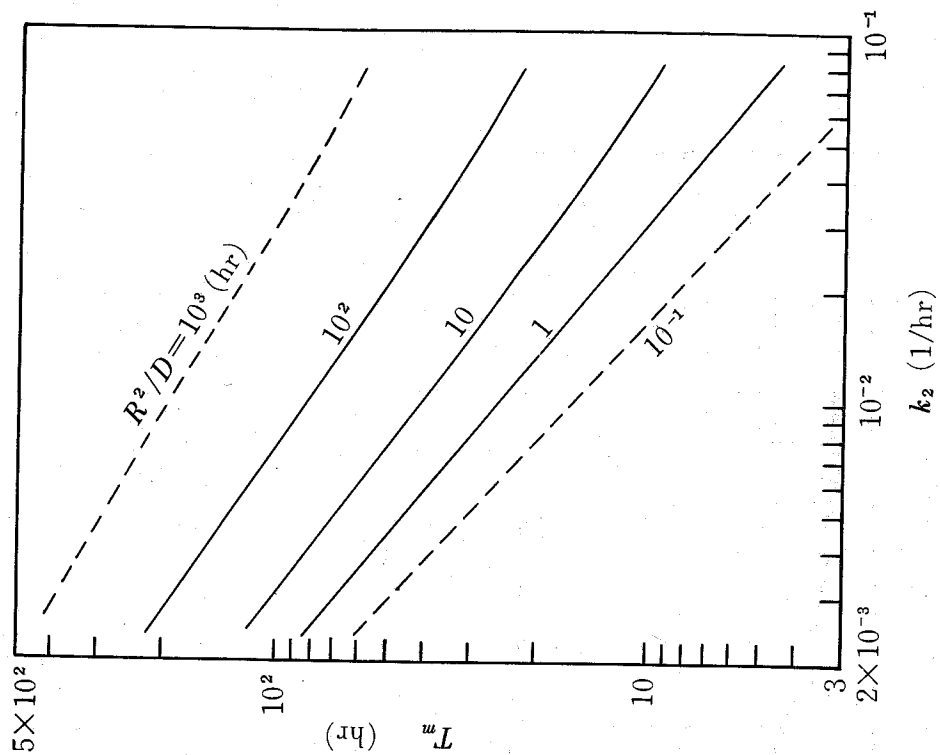


図5-14 海そう類による $^{137}\text{Cs}$ の摂取

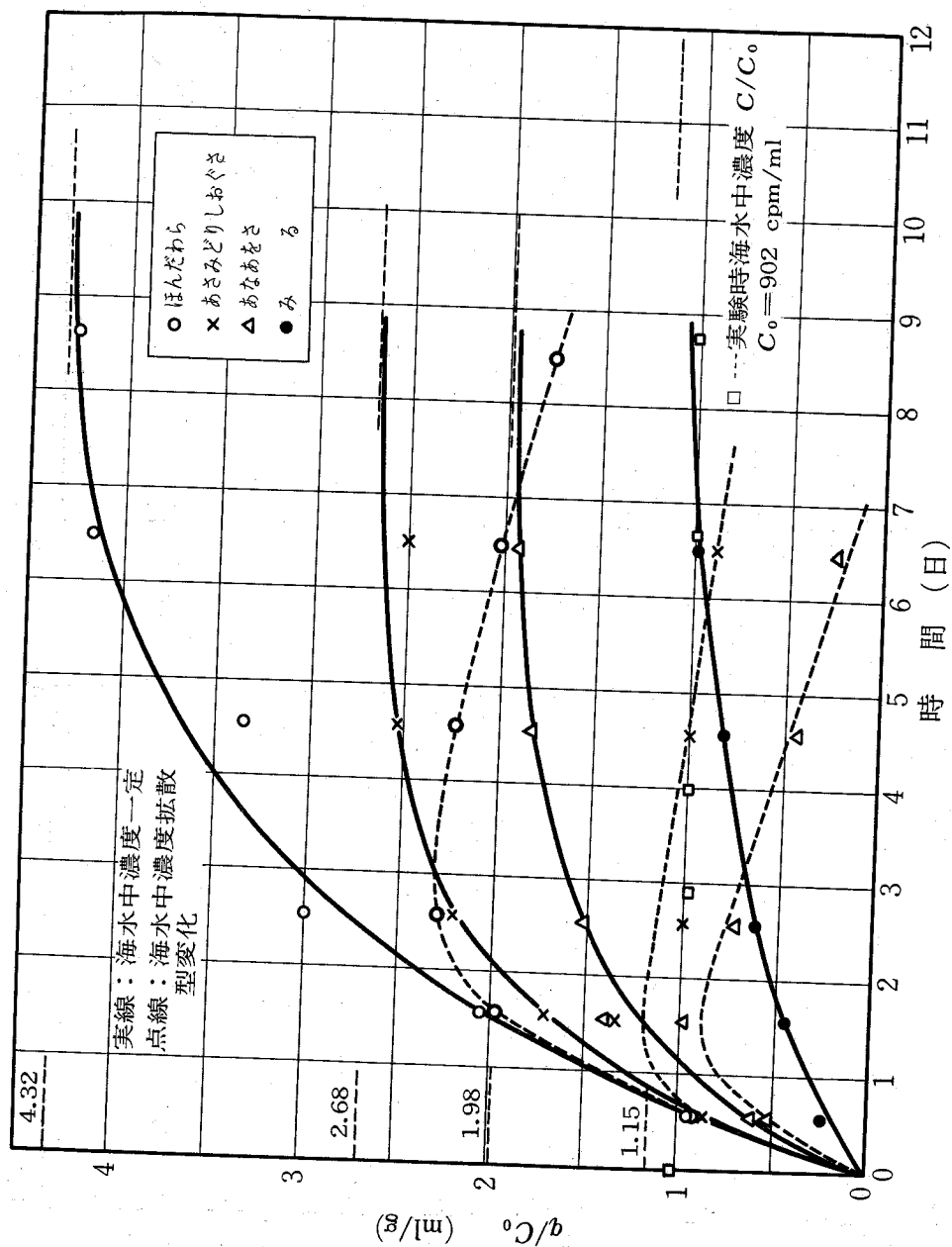


図 5-16 めだかによる  $^{137}\text{Cs}$  の摂取

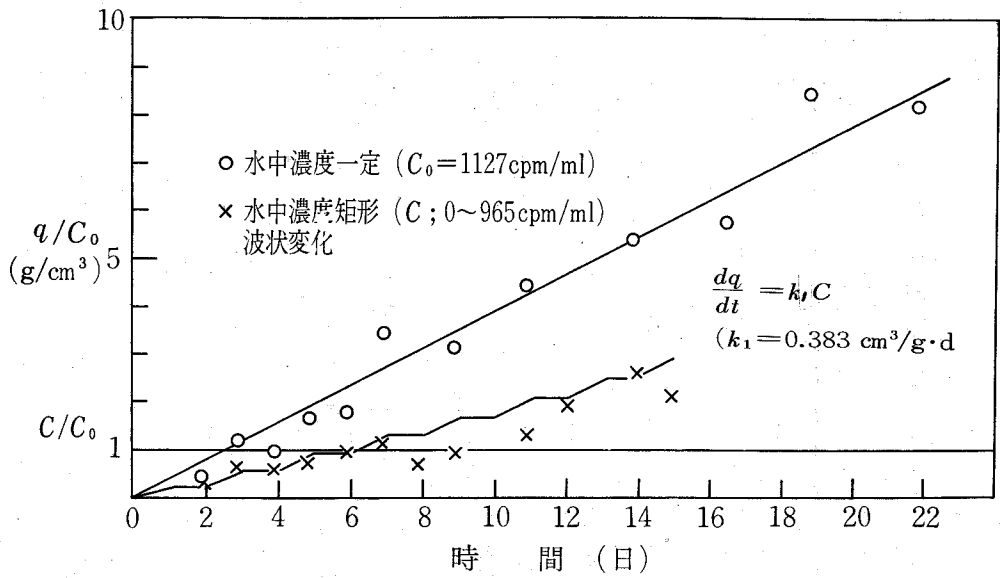


図 5-15 排泄係数  $k_2$  の決定

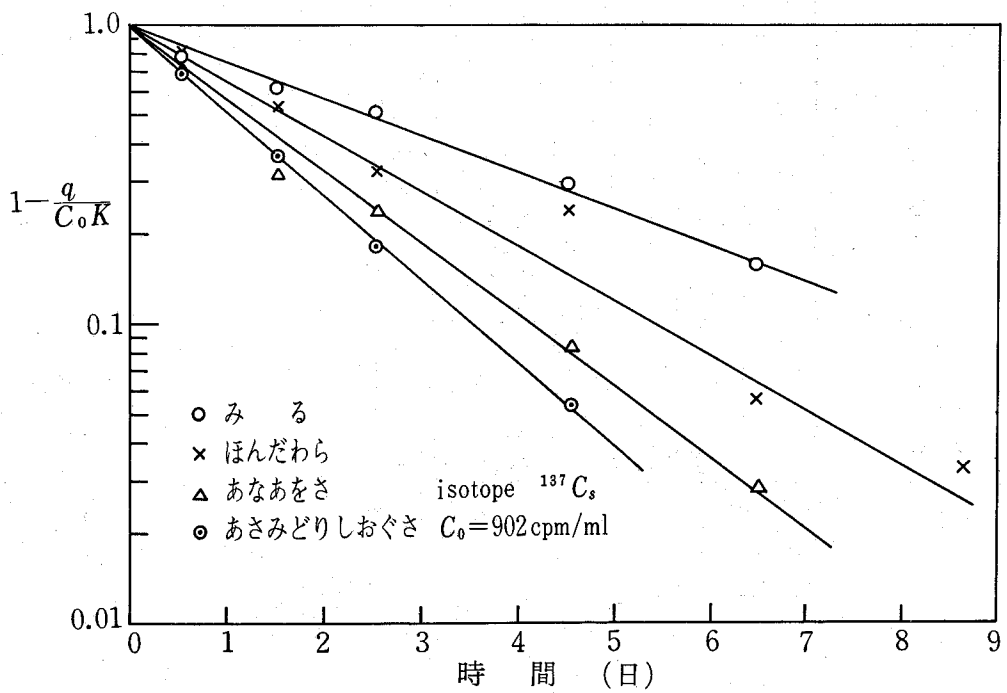


図 5-17 海水中  $^{137}\text{Cs}$  濃度の拡散型変化にともなう海そう類体内濃度の変化

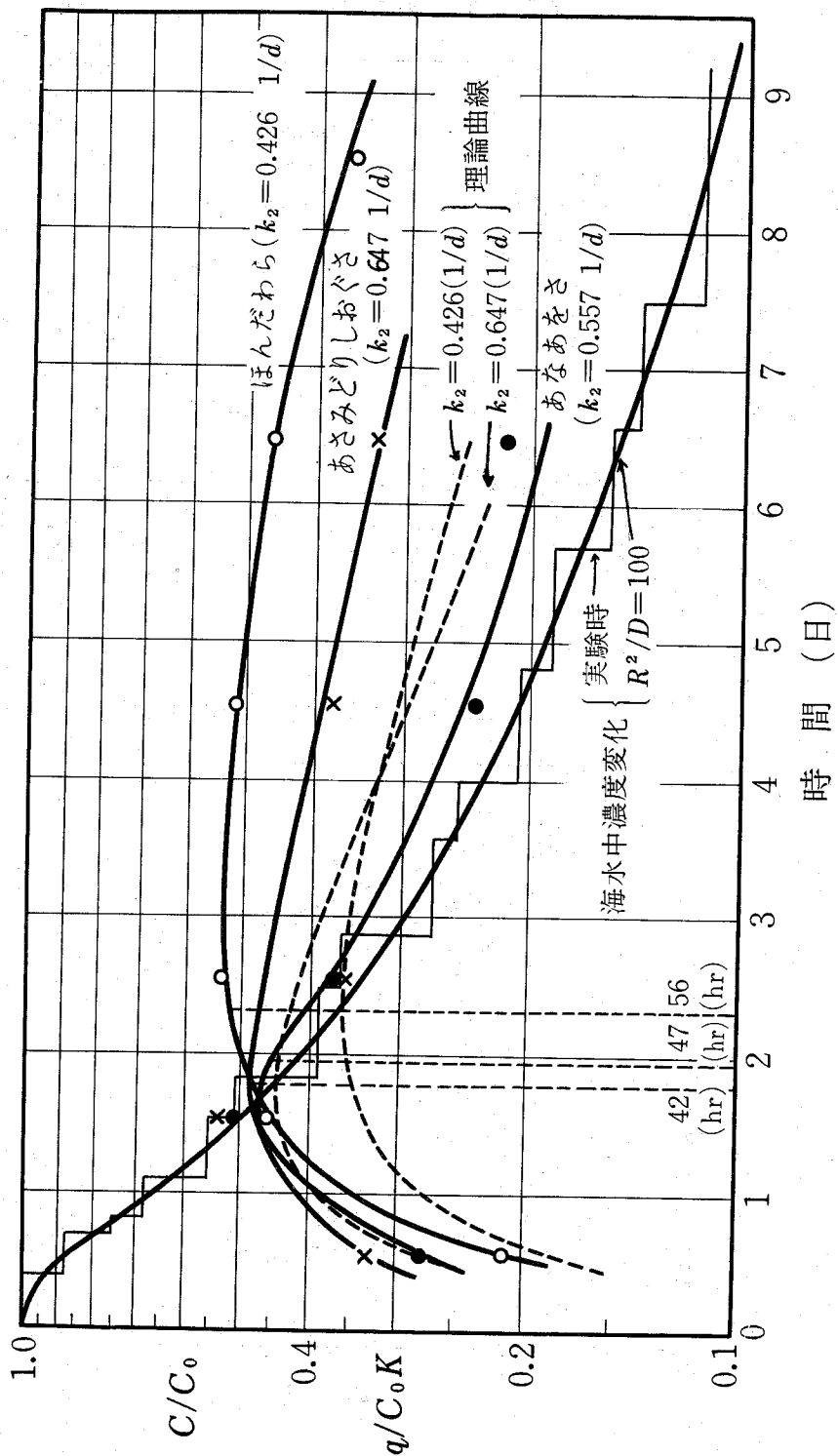


図5-18 水中放射能濃度の拡散型変化にともなうめだか体内濃度の変化  
(核種  $^{137}\text{Cs}$ )

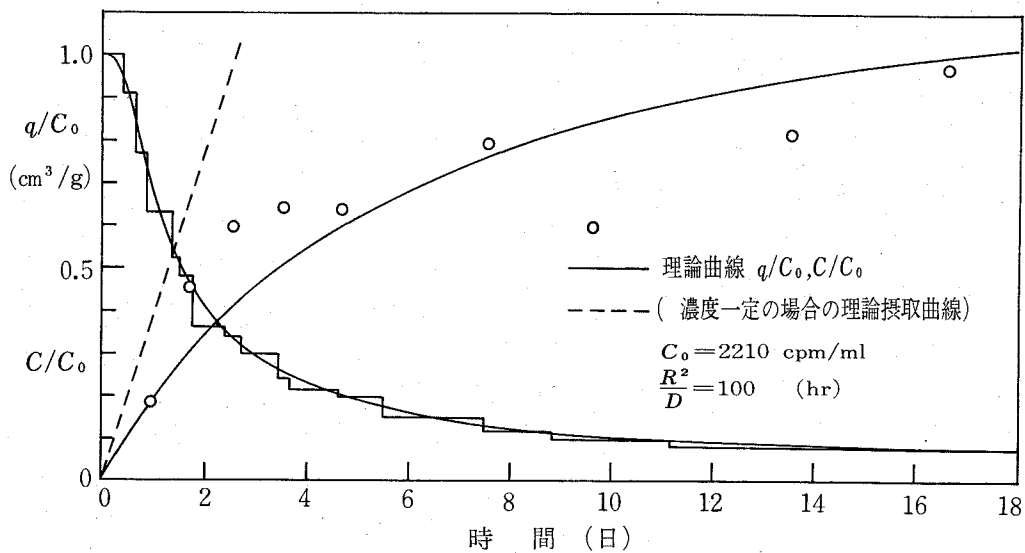
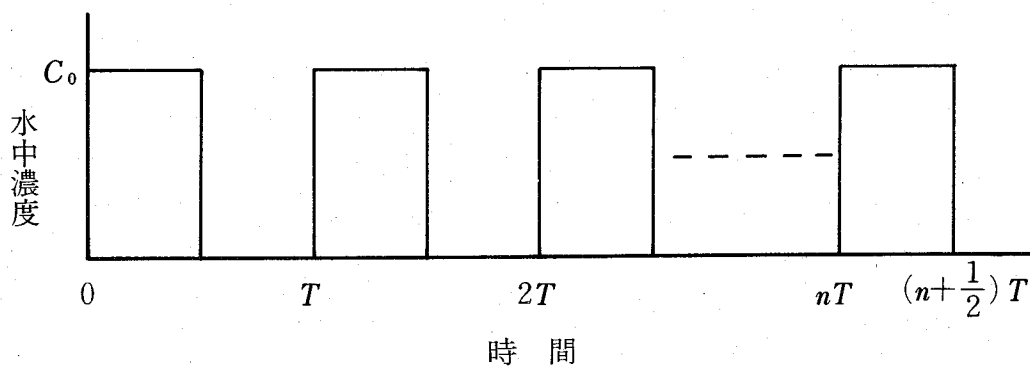


図5-19 水中濃度の矩形波状変化





## 第 6 章 結 論

わが国における原子力発電の急速かつ大規模な具体化、および使用済燃料の再処理の実施に伴い、生成される放射性廃棄物の量も飛躍的に増大すると予測されている。こうした事態の到来をひかえ、放射性廃棄物管理の分野において検討すべき多くの問題が提起されているが、なかでも、最終処分につながる最終的処理と最終処分の方式を確立することが、新たに対処すべき問題の一つとして重要視されている。ところでわが国の自然条件、地理地勢的・社会的条件などからすると、放射性廃棄物の隔離処分法としては海洋投棄が比較的有望と考えられる。しかし海洋投棄処分に関する限り、欧米においても比較的経験に乏しく、安全性、経済性の両面からみて合理的な処分方式として確立されるには至っていない。またわが国の場合は、蛋白源の主要部分を水産資源に依存しているという特殊性もあるので、わが国の実状に基づいた合理的な海洋投棄処分方法と、処分につながる最終的安定化処理方法との具体化が早急に望まれる。

こうした観点から本研究では、放射性廃棄物の最終的安定化処理と海洋投棄処分とに関連する多くの問題のうちから、いくつかの基礎的な問題を取りあげて検討し、処理・処分技術の開発、処分の合理的計画、安全性評価などの問題の一端を解明しようとした。その成果のうち主要なものを各章ごとに要約してみると次のとおりである。

第 1 章：まず、放射性廃棄物の処理と処分とが、個々の独立した分野における問題としてでなく、放射性廃棄物の発生源から最終処分に至る管理体系のなかの問題として、安全性、経済性の両面から十分に検討されねばならないことを強調し、わが国の場合は、最終処分と処分を前提とした安定化処理とが早急に検討されるべき主要な問題であることを指摘した。ついで、処理・処分の合理化の基礎として放射性廃棄物の出所と性状、従来の処理方式などを概観し、とくに最終処分を前提とした固化処理については、高放射性廃液の固化処理、中ないし低レベル放射性廃棄物のアスファルト固化、セメント固化などを中心に、詳細な文献調査による研究結果を要約するとともに、技術上の問題点やわが国において適用する場合の問題点を明らかにした。さらに最終処分方式については、これを環境への放出と環境からの隔離とに分け、まず放出処分を実施する場合には管理、規制方法に主要な問題があることを述べた。ついで、隔離処分をさらに地中処分と海洋投棄処分とに分け、技術的な内容や実績に基づきそれぞれの特徴を比較考察するとともに、わが国の場合は、地中処分を不利なものとする制約条件が多く、海洋投棄処分を選ばざるを得ないことを指摘した。とくに後者については、処分の計画、処分の影響評価と規制の基礎となる概念についても論述した。最後に、

海洋投棄処分に関連するものを中心としてわが国の放射性廃棄物の処理・処分の分野における問題点を総括し、本研究の目的と対象とする問題の概要を示した。

第2章：海洋投棄処分を前提とした安定化処理のうち、セメントあるいは含水硬化樹脂による固化の方法について基礎的な実験研究を行なった。

第1節では、安全かつ経済的な投棄体を得るために考慮すべき基本的な問題について概述するとともに、海洋投棄用容器の設計に関する従来の研究をまとめ、とくに破壊に対する安全設計の観点からすると、液状廃棄物を容器に密封して投棄することは、経済性をもそなう可能性があることを指摘し、廃棄物に対して安定化処理を施すことの1つの目的と意義とを明確にした。

第2節では液状廃棄物と使用済イオン交換体とのセメント固化法をとりあげ、固化設計の基礎的資料を得ることを目的として、固化操作ならびに固化体の物理的性状に及ぼす二、三の因子の影響を検討した。

(1) まず共存化学成分が固化の workability と固化体の一軸圧縮強度とに及ぼす影響についてはおよそ次のような結果が得られた。

1 M 以下の  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{HNO}_3$  などは、固化液・セメント比を適切に選ぶことによって workable な固化が可能であり、固化液・セメント比を 40% とれば約  $400 \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$  以上の強度が得られ、セメントペースト本来の強度に対する阻害作用は有意でない。特に前二者の場合には強度増進効果が期待できる。1 M 以下の  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaOH}$  などは workability に対してほとんど影響を及ぼさないが、強度の発現をある程度阻害する。しかし  $270 \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$  以上の強度を得ることが可能である。 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  の場合は、配合比を幾分大きくすることによって workable な固化が可能であるが、強度は低下する。 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  などは workability を阻害し、凝結、硬化に異状を生じさせ、0.5 M の濃度では固化が困難である。 $\text{Fe}(\text{OH})_3$  の場合は workability を犠牲にすれば固化は可能であるが、大きな強度は得られない。同じ水酸化物でも凍結再融解法によって濃縮された  $\text{Al}(\text{OH})_3$  や  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  のスラッジなどは、そのままの含水状態でセメントによって固化することは不可能である。セメントを富な配合とし、練り混ぜ水を補給すれば必ずしも不可能ではないが、この場合には濃縮処理の意義は失なわれる。

(2) 次にイオン交換体の固化についても、workability と強度との2点から検討を加えた。

砂状の glauconite の場合はその吸水膨潤性がわずかに影響するが、おおむねモルタルペーストと同様な配合によって同程度の強度を得ることができる。

イオン交換樹脂 (Amberlite IRA-120, 400) や vermiculite は、それらが自然乾燥状態にあっても吸水性が大きく、またセメントペーストとの付着性が小さいから、workable な

固化を行なうためには、モルタルペーストの配合に比べて水およびセメントの富な配合とする必要がある。また強度については、イオン交換樹脂の場合はセメント水和物との結合性がほとんどないうゑに膨潤、収縮を行なうため、vermiculiteの場合はそれ自身の強度が小さいため、セメントの富な配合を行なわないと十分な強度が得られない。いまかりに  $60 \text{ kg/cm}^2$  以上の強度を得ようすれば、交換体・セメント比をそれぞれの場合に 50%、150% 以下とする必要がある。

ventonite は吸水膨潤性と保水性とに富むため、ventonite を富な配合とし、しかも良好な workability のもとで固化するとすれば、固化体が多孔性となって強度が低下する。しかし workability を犠牲にし、soil-cement 工法の原理を適用するとすれば、通常のセメントペーストに比肩しうる固化体が得られる可能性がある。

(3) 濃縮廃液のセメント固化を行なう場合の塩類の総合的な影響を検討する目的で、中和後の Purex 再処理模擬廃液を用い、workability、増容比、強度など指標に実験的な検討を行なった。

約 7 N の  $\text{NaNO}_3$  あるいは  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  と、0.1 M の  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、0.3 M の  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  のほか硫酸や磷酸のカルシウム塩あるいはナトリウム塩などを含む濃縮廃液でも、廃液・セメント比を適切に選べば workable な固化が可能であり、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  によって中和した廃液は、増容比を 1.5 にしておさえても  $340 \text{ kg/cm}^2$  の強度が得られる。 $\text{NaOH}$  によって中和した廃液の場合は、とりうる廃液・セメント比の巾と値とが幾分小さいため、増容比 1.7 のとき強度は  $240 \text{ kg/cm}^2$  となる。また希釈した模擬廃液の強度試験により、セメント固化に際しては、濃縮度の大きい廃液を用いるのが有利であることが明らかとなった。こうした結果によれば、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  や  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  の影響が、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  や他の成分によって減殺されることが注目される。以上のほか、強度試験結果の分散分析により、原廃液に対する中和剤の種類、廃液の濃縮度、配合比、養生時間などが強度に及ぼす影響を総合的に検討した。

第 3 節においては、液状廃棄物のゲル化法をとりあげ、新たに含水硬化樹脂の利用を試みた。すなわち漏水防止その他の面で実用化されている含水樹脂生成法のうちから、アクリルアミドの重縮合に基づくゲル生成法を選び、ゲル生成に対するいくつかの因子の影響を検討した。

$\text{NaCl}$ 、 $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{CaCl}_2$  などはゲル生成を化学的に阻害することではなく、また  $\text{Al}$ 、 $\text{Fe}$  なども水酸化物として存在すれば阻害作用を示さない。そして通常は 5% 以上の濃度の共重合剤と少量の触媒、反応抑制薬剤を用いることによって、塩溶液やスラッジを安定にゲル化することができる。

他の多くの化学物質、特に金属イオンや酸化あるいは還元性物質の影響など、検討すべき問題も残されているが、含水硬化樹脂の製法を濃縮放射性廃液やスラッジ類のゲル化に適用することは、

技術的には多くの場合に可能であると考えられる。また液状廃棄物のみならず、使用済イオン交換体や焼却残灰などの安定化処理にも適用できるものと考えられる。このようなゲル化の方法は、操作がきわめて簡単である、不溶物はもちろんのこと溶存化学成分による影響も比較的小さい、生成ゲルは耐久性に富む、などの利点を有している。ただ経済性に問題があるが、高分子化学工業の急速な発展により、今後さらにコストが低減される可能性は十分にある。したがってまた、放射性廃棄物の安定化処理における常温硬化性樹脂の利用ということも興味ある問題と思われる。

第4節においては、深海に投棄される固化体の耐圧設計に関する基礎資料を得ることを目的とし、可溶性の塩、水酸化物スラッジ、イオン交換体などを含むセメント固化体、および含水硬化樹脂による固化体に、 $500 \text{ kg/cm}^2$ （水深5,000 mに相当）の静水圧を加圧し、形状、内部構造の巨視的变化、強度特性の変化などを調べた。

固化体が固化体よりも強度の低い容器に密封され、しかも固化体内部の空隙が液体で満たされず空である場合は、固化体固相の強度特性によって耐圧安定性が異なる。強度特性として一軸圧縮強度を指標にすれば、実験時静水圧の $\frac{1}{10}$ 以下の大きさの一軸圧縮強度を持つもののうちでは、容器とともに固化体外側部分に巨視的变化の生じるもの（Vermiculite固化体）と、比較的安定なもの（イオン交換樹脂固化体）とが存在した。この差異は、骨材としての固体物とマトリックスとしてのセメントペーストとの結合性や、両者の相対的強度などの差に基づくものである。一方一軸圧縮強度が静水圧の $\frac{1}{3}$ 以上であれば、固化体の内部構造の変化はまったく生じない。しかし容器内へ外部水が浸入する場合、固化体が膨潤性のものであると構造の安定性が失われる可能性がある。そして容器内部への水の侵入は、一般的にいて容器が耐圧性を持たず、容器内面に空隙が残留する場合に生じやすい。

固化体内の空隙が液体で満たされて、外部水圧の増加とともに空隙水圧も増加しうる状態にある場合には、固化体の一軸的な強度がきわめて低くても、高静水圧に対して固化体は何ら変化を示さない。すなわち非密封のセメント固化体、含水硬化樹脂によるゲル化物やセメントによる $\text{Fe}(\text{OH})_3$ スラッジのゲル化物を容器に密封したものなどは、高静水圧に対してきわめて安定である。

以上の結果によれば、固化体を容器に封入して投棄する場合には、高静水圧に対する固化体の物理的安定性を確保することは困難でない。ちなみに、海洋の平均深度である4,000 mの水深に相当する静水圧に対し、密封固化体が安定であるためには、ゲルのように内部に空隙を持たないものとするか、セメント固化体のように多孔質のものであれば約 $140 \text{ kg/cm}^2$ 以上の一軸圧縮強度を持たせば十分である。またセメント固化体内部空隙の乾燥や、表面の不整一による容器内面での空隙の残留などを防止し、空隙水圧の一樣な伝達を図るためには、前節で述べた含水硬化樹脂が有効に利

用できるであろう。一方、衝撃破壊に対する安全設計が問題であるが、内容物が固化体（ゲルも含める）である場合は、液状である場合に比べると陸上での破壊がもたらす危険の度合はきわめて小さくなる。

第3章：固化体中放射性核種の溶出に関連した幾つかの問題について、実験的、理論的な研究を行なった。

第1節では、投棄体の安全設計と投棄処分の安全性評価とを行なううえに、溶出の規模や機構を把握することが重要な問題であることを述べるとともに、この問題に関する研究に見るべきものが少ないことを指摘し、研究の目的と意義とを明確にした。

第2節では、セメント固化体中放射性核種の溶出性を推定し、適切な溶出防止方法を見いだすために、セメント水和物に対する数種の放射性核種の吸着性、化学処理沈殿物に含まれる $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ のセメントミルク中における安定性、これらの核種に対する粘土鉱物のイオン交換吸着性能と、セメントミルク中における性能の安定性などの問題をとりあげて検討した。

(1) 最終処分の観点から重要視される放射性核種は比較的限定されるが、それらのうちでも $^{60}\text{Co}$ 、 $^{95}\text{Zr}$ 、 $^{106}\text{Ru}$ 、 $^{65}\text{Zn}$ 、 $^{144}\text{Ce}$ などアルカリ側で容易にコロイドを生成する核種は、それ自体吸着性も高く、また圧倒的多量に存在するセメント水和物による吸着が強固に行なわれるため、沈殿物やイオン交換体と共に固化される場合はもちろんのこと、塩類や酸共存の状態で固化される場合でも、固化体内での固定性はきわめて高いと推定される。

他方、 $^{137}\text{Cs}$ はセメントミルク中ではセメント水和物に対する交換吸着性が皆無であり、 $^{90}\text{Sr}$ の場合は、セメント水和物結晶成長の過程で混晶生成による固相への除去が行なわれるものの、相当量が液相にイオンとして残留するから、これらは硬化が完了したのちでもmobileな状態で存在し、固化体の内部構造が密封状態になれば外部への溶出が起こると推定される。したがってこれらの核種は、原則的には固化の前段階で処理を施して固相に分離濃縮するとともに、固化体内におけるそれらの安定性に応じてさらに附加的な処理を施すことが望まれる。

(2)  $^{90}\text{Sr}$ の分離濃縮法のうちでも水酸化物沈殿による方法は、水酸化物コロイドやイオン状態で $^{90}\text{Sr}$ を吸着共沈するものであり、生成スラッジをセメント固化する場合には、可溶性のセメント成分やセメント水和物などの界面電気化学的な影響、あるいは水酸化物の溶解によってスラッジから $^{90}\text{Sr}$ が脱着しやすい。ちなみに $2 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-2} \text{ M/L}$ の $\text{Fe}(\text{OH})_3$ あるいは $\text{Al}(\text{OH})_3$ によって吸着された $^{90}\text{Sr}$ は、セメントミルク飽和液中ではそれぞれ7～52%、13～35%が脱着する。

他方、炭酸塩、磷酸塩沈殿法による場合は混晶生成によって $^{90}\text{Sr}$ が除去されるため、沈殿結晶

からの $^{90}\text{Sr}$ の離脱は主として結晶の安定性に支配される。 $0.1\text{ N}$ の $\text{Ca}^{2+}$ と $20\%$ 過剰の $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ とによって生成された結晶中の $^{90}\text{Sr}$ は、水・セメント比 $83\%$ のセメントミルク中でもほとんどが安定に結晶中に存在する。しかし、 $10^{-3}\text{ M/L}$ の相体が共存し、沈殿の $\text{Sr/Ca}$ が大きくなると、離脱率は $15\%$ にも達する。また離脱が結晶中 $^{90}\text{Sr}$ と液相中 $\text{Ca}$ との交換によるものとすれば、長期にわたって交換が行なわれる可能性がある。したがってこれらの沈殿スラッジをセメント固化する場合、また固化の前段処理としてこの種の沈殿法を採用する場合には、沈殿の比放射能に対する配慮が必要である。なおセメントミルク液相中には飽和濃度の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が存在するので、廃液中に炭酸、磷酸イオンが存在する場合には $\text{Sr}$ の除去が期待できる。

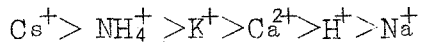
Purex 法による濃縮廃液を中和した模擬廃液中では、 $^{90}\text{Sr}$ はほとんどが沈殿固相に存在し、 $1/20$ に希釈された廃液中でも $97\%$ が除去される。しかし、水酸化物沈殿に吸着されているものが多いため、セメントミルク中では比較的脱着しやすく、 $1/2$ および $1/20$ に希釈した廃液ではそれぞれ約 $10\%$ 、 $40\%$ が脱着する。そしてまた脱着は $\text{Ca}^{2+}$ の影響によるものであることを確認した。

(3) シアノ鉄複塩沈殿による $^{137}\text{Cs}$ の除去効率は、 $\text{pH } 3.5 \sim 5$ の範囲で最大となり、 $\text{pH } 1$ でも比較的高い除去率が得られる。酸性側における複塩沈殿の生成は定量的に進行し、水道水中の $^{137}\text{Cs}$ は $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ および $\text{ZnSO}_4$ の濃度が $4 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-4}\text{ N}$ の範囲で $83 \sim 98\%$ 除去される。 $10^{-3}\text{ N}$ の $\text{Cs}^+$ が含まれる合成廃液中の $^{137}\text{Cs}$ も、薬剤濃度が $6 \times 10^{-4} \sim 7 \times 10^{-3}\text{ N}$ の範囲で $29 \sim 96\%$ 除去できる。フェロシアン化ニッケルとフェロシアン化亜鉛とでは前者の除去性能が若干大きい。これらの沈殿は水・セメント比 $83\%$ のセメントミルク中では安定であり、 $^{137}\text{Cs}$ の離脱は生じない。しかし次節で述べる結果によれば、水和反応が進行し硬化が完了する時点では、沈殿の多くが分解される。

(4)  $^{90}\text{Sr}$ を交換吸着したイオン交換体をセメント固化する場合には、 $\text{Ca}^{2+}$ との交換平衡状態のもとで $^{90}\text{Sr}$ が再び液相に離脱する。 $170\text{ mesh}$ 以下の粒径の粘土鉱物による $^{90}\text{Sr}$ の除去性は、ventonite, vermiculite, glauconiteの順で高いが、その差はわずかであり、 $40\text{ g/L}$ の濃度としても約 $90\%$ の除去率を示すにすぎず、セメントミルク飽和液中では $50\%$ 以下に低下する。したがって固化体内での $^{90}\text{Sr}$ の固定を目的として前処理に、あるいは固化時に粘土鉱物を添加使用するとしても、十分な効果は期待できない。

一方、粘土鉱物の $\text{Cs}^+$ に対する交換選択性は一般に高く、なかでもvermiculiteやglauconiteを用いれば、セメントペースト中でもきわめて高い除去率を得ることができる。固化時にこれらを添加使用する場合、再生処理することの効果は除去率にして数パーセント程度であり、未処理のままで用いるのが得策である。ただし、粒径の小さなものがより効果的である。 $^{137}\text{Cs}$ の交

換吸着に対しては、セメントミルク液相に飽和濃度で存在する $\text{Ca}^{2+}$ をはじめ、廃液中の多くの共存イオンが影響するが、vermiculiteの場合であるとイオンの交換吸着性の順位は



となるので、使用量を操作することによって、廃液中で、あるいはセメント固化時に高率の除去ないしは固定が可能となる。

以上のような定性的な結果のほか、再生処理の効果、粘土鉱物の粒径と除去効率との関係、広い濃度範囲にわたる上記の共存イオンの影響などに関し、除去率や分配係数、選択係数などを指標とした多くの定量的な結果が得られた。これらは、塩類濃度の高い廃液中 $^{137}\text{Cs}$ の除去、あるいはセメント固化体中の $^{137}\text{Cs}$ の固定などを目的として粘土鉱物を使用する場合に、有意義な資料として利用できるであろう。

第3節では固化体中放射性核種の溶出機構を把握し、長期的な溶出と漏出との推定法を得ることを目的として、理論的および実験的な基礎研究を行なった。

(1) まず各種の固化体からの溶出を支配する主要な物質移動現象を溶解、境界層拡散、固化体内部拡散の3つに分け、それぞれの機構について理論的な考察を加え、実際規模の固化体において生じる溶出を定量的に把握するための理論的基礎を得ようとした。

溶解速度が律速因子であるような溶出は、固化体からイオンや分子が脱出する確率とその速度とに関連する値として溶出速度係数 $\alpha$ を定義すれば、定量的に取扱うことができる。すなわち重量についてみた固化体の溶出速度(重量/単位面積/単位時間)は $\alpha$ と固化体の密度との積で、また放射線量についてみた溶出速度(放射線量/単位面積/単位時間)は、 $\alpha$ と固化体中放射性核種の濃度との積として与えられる。溶解によって溶出の起こる代表的なものはガラス化体であり、比較的多くの実験的研究が行なわれているが、結果の評価方法は統一されていない。溶出性の比較は溶出速度係数に基づくのが合理的であり、こうした観点から従来の研究結果を整理し、再検討した。

境界層拡散が律速過程となる溶出速度は、境界層物質移動係数 $k$ と界面濃度との積として表わされるが、 $k$ の値は $\alpha$ に比べて相当大きく、したがって境界層拡散が律速過程となるような溶出は実際には存在しないと推定した。

固化体内部における放射性核種の拡散速度が表面での溶解速度よりも大きければ、内部拡散が溶出を律速する。こうした場合の溶出は拡散方程式に基づいて解析することになるが、アスファルト固化体やガラス化体のようにも密な構造を持ち、内部拡散係数が小さいもの場合は、半無限固化体中の一次元的拡散として取扱うことができる。こうした現象を解析するとともに溶出速度、溶出量の変化、最終的な溶出量などを与える式を求めた。また、溶出進行の近似的な度合を示す指標と

して溶出の完了した層の厚さ $d$ （溶出量／固化体中放射性核種の濃度／表面積）を定義し、アスファルト固化体について得られた内部拡散係数の資料に基づいて、 $^{90}\text{Sr}$ や $^{137}\text{Cs}$ が最終的に溶出を完了する層の厚さは $10^{-2} \sim 10^{-3}\text{cm}$ にすぎないと推定した。セメント固化体のように多孔性の固化体の場合は、固化体の形状によって解析方法が異なるが、とくに円柱状の固化体を取りあげ、その側面からの溶出速度や溶出量を与える式を求めた。また内部拡散に対する境界層拡散の影響の程度は、無次元数 $K$ （物質移動係数 $\times$ 固化体半径／内部拡散係数）の大きさによって決まることを示した。

(2)  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{60}\text{Co}$ など主要な放射性核種を含むセメント固化体を作成し、水道水や海水中に浸漬して溶出実験を行ない、溶出量や速度の変化を解析して、核種の化学的特性とセメント固化体の物理的、化学的特性とによって決まる溶出の機構と関連する諸係数値とを明らかにしようとした。

セメント固化体からの $^{90}\text{Sr}$ や $^{137}\text{Cs}$ の溶出に対し、周囲の液の流動状態、したがってまた境界層拡散速度はほとんど影響しない。 $^{60}\text{Co}$ の場合は溶出速度が小さいために、微視的には流動による固化体表面への物理的な影響があらわれる。

海水に接触する固化体は化学的、ついで物理的な侵食作用を受ける。セメントの富な配合のセメント固化体は、約1年後においても外觀上の変化は生じないが、水・セメント比65%の固化体の場合は、セメントパチルスの形成によって表面に破壊が起こりうる。

$^{137}\text{Cs}$ の溶出はFickの法則に基づく固化体内拡散によって起こり、その過程で物理化学的な捕捉作用を受けない。内部拡散の難易を表わす指標は内部拡散係数であるが、この大きさは固化体の細孔構造、すなわち空隙性や空隙の連続性、形状などに依存している。空隙性を支配するものとして水・セメント比に着目すれば、水・セメント比が35～60%の範囲で内部拡散係数は $2.4 \times 10^{-8} \sim 6.9 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ である。固化体に接する液が水道水の場合と海水の場合とでは、内部拡散係数の差異はきわめて小さい。空隙性以外の因子を考慮したtortuosity factor  $\tau$ は $1.3 \times 10^2 \sim 2.5 \times 10^2$ となるが、任意の配合のセメントペーストについての内部拡散係数は、空隙率と $\tau$ の値とから容易に推定することができる。この推定方法は、 $\text{Cs}$ に限らず他の多くの不活性なイオンについても適用できる。

セメント固化体中の $^{90}\text{Sr}$ のうちには、イオンないしコロイド状で存在して溶出可能なものと、セメント水和物結晶中に固定されて、また結晶と物理化学的に結合して溶出にはほぼ無関係なものがある。前者はFickの法則に基づく拡散によって溶出するが、その過程には濃度に比例した捕捉機構が存在する。水・セメント比が40%の固化体の場合、内部に固定されている $^{90}\text{Sr}$ の割合は



約90%、捕捉作用に関する速度定数 $r$ は約 $3 \times 10^{-2} (1/d)$ である。ただしこれらの数値は、溶出可能な $^{90}\text{Sr}$ の内部拡散係数は $^{137}\text{Cs}$ のそれと異ならないという仮定に基づいて得られたものである。

$^{60}\text{Co}$ の場合は、初期には固化体表面浅層からの拡散も生じるが、長期的に見れば、表面の溶解あるいは剝離に基づく溶出が支配的である。溶出速度係数としては、水・セメント比40%、50%の固化体の平均値として $2.3 \times 10^{-6} \text{ cm/d}$ が得られた。この値はセメントペーストの溶解速度を示すものと考えられ、したがって $^{60}\text{Co}$ のみならずセメント水和物に対して吸着性の高い $^{144}\text{Ce}$ 、 $^{106}\text{Ru}$ 、 $^{95}\text{Zr}$ などの溶出解析にも近似値として適用できる。

圧力や水温の変化は、固化体内部の微視的構造や分子やイオンのブラウン運動に基づく拡散性に影響を及ぼすが、これらを総括的に内部拡散係数に対する影響として評価すると、水温が20℃から3℃に低下することによって内部拡散係数は約 $2/5$ に、水圧が大気圧から $300 \text{ kg/cm}^2$ (ゲージ圧)に増加することによって約 $1/2$ に減少する。

(3)  $^{90}\text{Sr}$ あるいは $^{137}\text{Cs}$ を含む各種の塩の溶液、あるいは $^{90}\text{Sr}$ を含む炭酸カルシウム沈殿、 $^{137}\text{Cs}$ を含むフェロシエン化ニッケル沈殿やvermiculiteなどをセメント固化し、溶出実験を行うことによって塩共存の影響や沈殿の安定性を調べ、また前処理による溶出防止の効果を検討した。

塩の濃度を重量当量濃度 $n$ (水1kgに溶けている塩の当量数)で表わせば、 $0.5n$ の $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液を固化する場合には、海水中への $^{137}\text{Cs}$ の溶出が塩を含まない場合に比べてわずかに促進されるが、 $0.2n-\text{NaNO}_3$ 、 $0.5n-\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $0.2n-\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $4n-\text{NaNO}_3$ 溶液などの場合にはほとんど影響を受けない。また、 $^{90}\text{Sr}$ の溶出は全ての場合に抑制されるが、その順位は $0.2n-\text{NaNO}_3 > 0.2n-\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 > 4n-\text{NaNO}_3 > 0.5n-\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \geq 0.5n-\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ となる。こうした差異は、核種に対する塩の化学的作用の相違によるものではなくて、固化体の微視的内部構造に対する化学的、物理的影響の相違によるものである。

炭酸カルシウム沈殿とともにセメント固化した $^{90}\text{Sr}$ のうち、一部は長期の間に沈殿結晶から離脱するが、その割合は比較的小さい。 $0.11\text{N}$ の $\text{Ca}^{2+}$ と $0.15\text{N}$ の $\text{CO}_3^{2-}$ によって生成された沈殿結晶中の $^{90}\text{Sr}$ は、70日後においても約98%がセメント固化体中に存在する。しかしすでに予測したように、結晶中 $^{90}\text{Sr}$ の比放射能が小さくなると離脱率も幾分か大きくなる。

フェロシエン化ニッケル沈殿とともに固化した $^{137}\text{Cs}$ は、セメントミルク中では結晶中に安定に存在したにもかかわらず、固化体中では多くが溶出性に富んだ状態になる。内部に安定に固定されている $^{137}\text{Cs}$ の割合は、70日後の時点で40%(水道水中浸漬)、47%(海水中浸漬)である。

セメント固化体内で  $^{137}\text{Cs}$  を固定する方法としては、vermiculite や glauconite など  $\text{Cs}$  に対する選択吸着性の大きい粘土鉱物によって処理したのち固化する方法、固化の際に添加使用する方法などが有効である。ちなみに、単位重量当り約  $3\mu\text{Ci}$  もの  $^{137}\text{Cs}$  を吸着した vermiculite をセメント固化した場合、70 日後において約 1% が溶出するにすぎない。

(4) 化学処理沈殿物とともに含水硬化樹脂（ゲル）中に分散させた  $^{60}\text{Co}$ 、 $^{106}\text{Ru}$ 、 $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{137}\text{Cs}$  などについて溶出実験を行ない、理論的にも解析してそれぞれの溶出性や溶出の機構を検討した。

水酸化第 2 鉄スラッジとともにゲル相に分散させた  $^{60}\text{Co}$ 、 $^{106}\text{Ru}$  は、ゲル中において約 97% が固定されており、スラッジに吸着されずに液相に存在したもの、および吸着されていたもののうちごくわずかな部分が溶出するにすぎない。

炭酸カルシウム沈殿結晶中の  $^{90}\text{Sr}$  は、ゲル中では約 13% が結晶から離脱する。主としてこれはゲル生成反応の触媒として用いる強酸化剤の影響によるものと推定される。

フェロシエン化ニッケル沈殿結晶はゲル中で安定であり、結晶中  $^{137}\text{Cs}$  の離脱はまったく起らない。一般にシアノ鉄複塩沈殿結晶は微細で、液相から単独に沈殿分離することが困難であるが濃縮廃液をゲル化するような場合には、液相に結晶が分散したままの状態でゲル化し、しかも  $^{137}\text{Cs}$  をゲル中に安定に封入することができる。

ゲル中で溶出可能な状態で存在する上記の核種は、基本的には拡散によって外部へ移動するが、その過程では、ゲル中に分散した沈殿結晶による捕促も行なわれる。ゲル中における  $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{60}\text{Co}$ 、 $^{106}\text{Ru}$  の拡散係数としては、およそ  $5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  に近い値が得られた。

(5) 実際規模の溶出の長期的な様相について、理論や実験結果を基に検討するとともに、容器によって固化体が被覆されている場合の漏出についても考察して被覆の効果を論じた。

固化体表面の溶解に基づく溶出については、円柱状の固化体を取りあげてその側面からのみ溶出が起ると仮定し、溶出比（溶出したものと固化体中初期量との比）の時間的变化、最終的な溶出比などを与える式を導いた。そして半径 30 cm の円柱状セメント固化体に含まれる  $^{60}\text{Co}$  の最終溶出率は 1% 以下であると推定した。

アスファルト固化体やガラス化体のように表面浅層から拡散溶出が起る場合については、 $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{60}\text{Co}$  などを対象に、体積や表面積も考慮に入れて基準化した溶出速度や溶出量の時間的变化を数値解析した。

セメント固化体のような多孔質固化体からの拡散溶出については、円柱状固化体側面からの任意時間後の溶出率が  $D/R^2$ （ $D$ ：内部拡散係数， $R$ ：固化体半径）と  $\eta$ （壊変速度定数＋捕促作用に関する速度係数）とによって決まることから、これらをパラメーターとして長期間にわたる溶出率

の変化を数値計算によって明らかにした。その結果に基づけば、半径 30 cm の円柱状セメント固化体からの  $^{137}\text{Cs}$  の溶出率は、内部拡散係数が  $10^{-8} \sim 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  である場合に、1, 10, 50, 100 年後においてそれぞれ 3~11%, 10~34%, 18~50%, 19~54% である。またセメント固化体中の  $^{90}\text{Sr}$  のうち溶出可能な状態で存在するものの最終溶出率は、内部拡散係数が  $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  であれば 2% 以下、 $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  であっても 10% 程度である。

また溶出の規模を表わす 1 つの指標として最終溶出率をとりあげ、これが  $\eta R^2/D$  の値によって定まることを示すとともに最終溶出率の変化を数値解析した。

放射性廃棄物を封入した容器に破損や破壊が生じなくても、容器が完全不透水性のものでなければ容器壁中の拡散によって漏出が起こる。まずセメント固化体をコンクリート製容器に封入する場合、あるいはアスファルト固化体表面をアスファルトによって被覆処理するような場合をとりあげ固化体内と容器壁あるいは被覆中での拡散移動を一次元的なものとみなし、漏出速度と漏出量の変化を解析するとともに、漏出速度に対する容器や被覆のおよその効果は、 $\exp(-L^2/4Dt)$

( $L$ : 厚さ,  $D$ : 内部拡散係数,  $t$ : 時間) の大きさを評価できることを示した。

つぎに容器壁や被覆中における拡散が漏出を律速する場合、すなわち容器に液状廃棄物を封入する場合や、容器壁や被覆中での拡散係数が固化体中での拡散係数よりも小さい場合、固化体が溶解性に富むような場合などを対象とし、現象を一次元的なものとみなして漏出速度と漏出量の変化を解析した。ついで最終溶出率が比較的簡明な函数として表わされることを示し、その解析結果に基づいて円筒形の容器と円柱状の被覆固化体とを対象とする最終漏出率の概略算定式を求めた。この算定方法によれば、ドラム缶大のコンクリート製容器からの  $^{137}\text{Cs}$  や  $^{90}\text{Sr}$  の最終漏出率は、容器壁の厚さが 5 cm、10 cm の場合にそれぞれおよそ 9%、2% となり、同様な寸法のセメント固化体に厚さ 5 mm 以上のアスファルト被覆を持たせるとすれば、最終漏出率は  $10^{-7}\%$  以下になる。したがって実際的には、ドラム缶内面にアスファルト被覆処理を施したものを固化体封入容器として用いる方法が考えられる。

第 4 節では、多孔体内におけるイオンや分子の拡散係数を測定する方法について理論的研究を行ない、数種の多孔体について拡散係数を実測するとともに、多孔体の物理的特性との関連のもとにそれらが持つ意味について考察を加えた。

(1) 固体あるいは多孔体中におけるイオンや分子の拡散係数は、拡散の初期および境界条件を変えることによって原理的には種々の方法で測定することができる。筆者はゲル中における拡散係数の測定法の適用を試み、一定体積の液中から多孔体内へ拡散が生じる場合の液の濃度変化から拡散係数を求める方法について、理論的、実験的な検討を加えた。

すなわち拡散に有効な空隙率を考慮することによって、March と Weaver とによる測定理論をさらに一般化し、また多孔体の長さの条件を無視することによってより簡明な解析理論式を導きこれらの数値解析を行なってそれぞれの理論の厳密性と適用限界について考察した。そして、筆者の導いた式がより厳密であること、また測定時間を適切に選ぶことによってより簡明な解析理論式を適用しうることを明らかにした。

(2) さらにこの理論に基づき、多孔性樹脂柱やセメントペースト、モルタル、含水硬化樹脂などについて、 $^3\text{H}_2\text{O}$  や  $\text{NH}_4\text{Cl}$  の有効拡散係数を実測するとともに、理論が妥当であることを示し、有効拡散係数と多孔体の空隙構造との関係について tortuosity factor などをもとに種々の考察を加えた。

本節で得られた有効拡散係数は、固化体からの溶出や容器からの漏出の定量的な解析においてすべてが直ちに適用しうるものとはいえないが、同様な測定法と解析理論とを用いることによって、コンクリートをはじめ多くの多孔体について比較的容易に有効拡散係数を求めることができる。

第4章： 放射性廃棄物の海洋投棄処分の安全性は、海底において漏出した放射性物質が水産生物の生育する海洋環境へ輸送される過程のいかんによって支配されるところが大きい。この過程を把握するために検討すべき問題は多いが、第4章ではこれらのうち2つの基礎的な問題を取りあげて若干の検討を加えた。それに先立ち第1節では、解明すべき問題点、研究の目的、方針などを示した。

第2節では、海水中に移行した放射性核種が、海水と放射性核種との特性に基づいてどのような物理化学的挙動を示すかという問題を一般的なものとしてとりあげ、まず海水の化学的特性と海中物質の存在形態や物理化学的挙動、これらに関連する諸因子について一般的に論述し、 $^{90}\text{Sr}$  や  $^{137}\text{Cs}$ 、その他の主要な放射性核種の存在形態や挙動を主として定性的な観点から考察した。ついで特に物理的運動や生物への移行過程で溶存物質とは異なった特徴と意義を持つ懸濁物が、放射性核種を吸着し濃縮する過程、濃縮性、これらと懸濁物組成との関連性などについて定量的な検討を加えた。

海水中に移行した放射性核種の物理的な形態は時間とともに変化する。定常もしくはそれに近い状態のもとでみると、約  $2\text{ mg/l}$  の懸濁物を含む海水中では、 $^{106}\text{Ru}$ 、 $^{144}\text{Ce}$ 、 $^{95}\text{Zr}$  の  $23\sim 30\%$  が  $0.45\text{ }\mu$  以上の粒径を持つ懸濁物に吸着され、 $^{60}\text{Co}$  はほとんどが粒径  $0.45\text{ }\mu$  以下の粒子、吸着コロイドもしくはイオン状で存在する。したがって海洋学上の分類方法に従えば、 $^{60}\text{Co}$  は溶存性物質として存在する。しかしこのような割合は、懸濁物が量的、質的に変化するのにもともなって変化するものであり、懸濁物による吸着は、液相、固相間の分配係数の意味を持つ濃縮係数に

よって評価するのが合理的である。

懸濁物による放射性核種の濃縮性を定量的に表わす指標として濃縮係数を定義する場合、懸濁物と水産生物との関連を重視するとすれば、懸濁物を含む状態での海水の放射能を基準にするのが実用的であり、液相と固相との分配関係を重視するとすれば、問題とする懸濁物を含まない海水の放射能を基準にするのが合理的である。実際には、懸濁物を含む状態での海水の放射能を測定する場合は誤差が介入する危険性が大きく、ろ過海水の放射能を基準にする場合により精度の高い濃縮係数が得られる。

粒径  $0.45\mu$  以上の懸濁物による濃縮は、多くの場合平衡に達するのに日オーダーの時間を必要とするが、その時点での  $^{144}\text{Ce}$ 、 $^{95}\text{Zr}$ 、 $^{106}\text{Ru}$  の濃縮係数（ろ過海水の放射能を基準にしたもの）は、それぞれ  $3.6 \times 10^5$ 、 $2.2 \times 10^5$ 、 $2.1 \times 10^5$ 、 $^{60}\text{Co}$  の場合は  $1.2 \times 10^3$  であり、溶解度積の小さなもの、海洋中での存在割合が小さなものほど濃縮係数が大きい。

濃縮係数は懸濁物の粒径によっても異なるが、 $^{60}\text{Co}$  の場合を除けば粒径の小さいものによる濃縮係数が大きいとは限らない。また濃縮の過程も懸濁物の粒径によって異なり、全懸濁物についてみた濃縮が平衡に達していても、それぞれの粒径の懸濁物についてみれば、過渡的な状態が存在する。海洋における懸濁物は、生成、集合、分離、沈降などの過程にあって質的、量的にも変化に富んでおり、こうしたものによる放射性核種の吸着・濃縮は、微視的には複雑なものにならざるをえない。懸濁物全体として巨視的にみた場合は、定量的な結果として上記の放射性核種の濃縮がきわめて高度であることが注目される。

第3節では、深海底において漏出した放射性物質が、海洋の表層へ輸送される過程と規模とをより合理的に予測することを目的として、基礎的な観点から理論的考察を加えた。

まづ輸送現象の合理的モデル化の基礎として、海洋構造、深海水の流動、混合などに関する一般的知識と資料とをまとめ、さらにこれらに基づき、すでに提案されたいくつかのモデルおよびそれらによる試算結果を比較検討し、それぞれの特徴と欠点とを明らかにした。次に輸送現象のモデル化を進めるうえでの基本的な概念を再確認するとともに、輸送現象を定常的なもの、非定常なものに分け、さらに鉛直方向への1次元的な輸送、鉛直面での2次元的な輸送、水平方向への2次元的な輸送など、実際の現象を構成する基本的な機構に着目してそれぞれを解析し、考察を加えた。

定常的な鉛直方向への輸送については、海底にある投棄体からの放射性物質の漏出速度（一定）と海洋表層における濃度とを定量的に関連づけ、表層において許容濃度を設定する場合の許容漏出速度を数式化した。また鉛直方向への輸送だけを考える場合、輸送の間に  $^{90}\text{Sr}$  や  $^{137}\text{Cs}$  の濃度が減少する割合は、安全側に立つ推定によればおよそ30%以下であり、鉛直輸送は投棄処分の安

全性を高める主要な機構とはなりえない。

鉛直方向への拡散と水平方向への流動とからなる2次元の定常的輸送の場合は、漏出物によって海底直上にある濃度分布が形成されるとして表層の濃度分布を解析し、数値計算も行なって鉛直拡散係数と水平流速との比が重要な意義を持つことを明らかにした。さらに、流れに直角な方向での混合の巾を考慮することによって漏出速度と表層濃度とを関連づけた。

鉛直方向への非定常的な輸送については、ある時点で集中的投棄が行なわれ、投棄体からの漏出速度が指数的に減少する場合の解析を行ない、数値計算の結果に基づいて表層における最大濃度と水深、鉛直拡散係数などとの関係を検討した。さらに表層において許容濃度を設定する場合の許容投棄量を数式化し、これが、漏出速度の大きさを決定する漏出速度係数にほぼ反比例することを示すとともに、漏出速度を低減させることの意義を明確にした。

深海底から表層への輸送の過程で放射性物質の濃度をもっとも減少させる機構は水平混合である。これおよび鉛直方向への輸送に対する解析方法を組み合わせ、3次元の現実の輸送を予測することを最終の目的としていたが、本論文では概念的な提案に止まり、多くを今後の問題として残した。

第5章：環境へ処分された放射性廃棄物が人間の生活に還元される過程における最後の問題として、水産生物の放射能汚染の問題がある。第5章で、放射性廃棄物の海洋投棄処分に伴う水産生物の放射能汚染という限られた問題だけではなく、さらに一般的な処分行為に由来する諸問題をも見渡ししながら、なかでも水産生物による放射性核種の濃縮機構を中心として、定性的ならびに理論的考察を加え、実験的な検討を行なった。

第1節では、まず水産生物の放射能汚染によって生じる影響とわが国の特殊事情とについて概述し、ついでこの分野における従来の研究の動向および主要な成果を見渡し、問題点と研究の方針とを明確にした。

第2節では水産生物の放射能汚染の経路と濃縮性とに関連する諸問題について詳細に論述した。

第3節では濃縮機構の定量的な表現方法について検討した。

まずすでに示されている2,3の表現方法を検討し、これらの基礎として水産生物の基本的な生理機構が十分に考慮されていないことを指摘した。ついで第2節における考察の結果に基づき、水産生物が環境水中にある放射性核種を直接的に、また汚染生物を食餌することによって間接的に摂取濃縮する機構を、直接摂取係数、間接摂取係数、排泄係数などを定義することによってモデル化し、いわゆる Exponential law をさらに一般化した。

濃縮係数は、上記の諸係数によって定量的に示され、水産生物における摂取、排泄などの生理現象との関連性が明確にされた。しかし、特に間接摂取係数については、生態学的、生理学的に不明

確な点が多く、今後実際の解析を集積することによって、その意義を判断すべきである。

放射性核種と環境水中に存在する非放射性同位元素に関する濃縮係数の差異について考察し、特に環境水中における安定元素と放射性同位元素の存在形態の差異、水産生物体内の既存の元素との交換性の難易を考察することによって、その差を定量的に表現した。

モデル化した濃縮機構に基づき、食物連鎖の第2段生物を対象に、連続的な間接摂取と直接摂取とが、また一時的な間接摂取のみが行なわれる場合の体内汚染の変化を解析した。同時にモデルの適用範囲は、間接摂取係数に関する有意義な資料がないことと、数学的解析を進めるうえでの困難さによって限定されていることを指摘した。

つぎに、水産生物の汚染が直接的である場合について、体内汚染の動的な機構を解析し、環境水の汚染が定常的である場合については半値到達時間を定義するとともに、これが排泄係数によって決まることを示した。また濃縮係数と半値到達時間に関する測定資料に基づき、直接摂取係数と排泄係数とを算出した。環境水の汚染が非定常的である場合については、代表的な数例の濃度変化をとりあげ、水産生物の汚染の時間的変化を解析し、混合希釈度、濃度変化の周期などの環境因子や、摂取、排泄係数と、水産生物の汚染の推移、最大の汚染やそれが生じる時間との関連性を明らかにした。

第4節では、ほんだわら、あさみどりしおぐさ、あなあおさ、みるの4種の海藻とめだかをを用い、 $^{137}\text{Cs}$ による直接的な汚染の機構を実験的に検討した。

海藻については、海水中の  $^{137}\text{Cs}$  の濃度が一定であれば、汚染度の変化は摂取、排泄係数を導入した理論的機構とよく一致し、濃縮係数としては  $1.2 \sim 4.3 (\text{cm}^3/\text{g})$  半値到達時間としては  $1.1 \sim 3.0 (\text{d})$  の値が得られた。海水中濃度が拡散型で変化する場合には、海藻の汚染度の推移は、定性的には理論にほぼ一致し、また初期の段階では定量的にも一致した。

めだかについては、水中濃度が一定であれば長期間にわたって見かけ上摂取のみが行なわれ、摂取係数としては約  $0.4 (1/\text{d})$  の値が得られた。水中濃度が拡散型で、また周期的に変化する場合の汚染度の推移は、海藻に比べて汚染の機構が単純であるため、比較的よく理論と一致した。

こうした結果に基づき、定常、非定常状態にある環境水の放射能汚染が水産生物へ移行する機構を解析的にとりあつかうことは、十分意義を有すると結論した。

以上、本論文では、放射性廃棄物の固化処理と海洋投棄処分とに関連する多くの問題のうちからいくつかの基礎的問題をとりあげて検討し、処理処分技術の開発、処分の合理的計画、安全性の評価という問題の一端を解明しようとした。本来これらの問題は、国家的見地からの検討を必要とす

るといってよいほどの重要性を持ち、また多くの学問分野にわたる大きな問題でもあるので、十分に解明され結論に至るまでには多くの広範囲な研究が行なわれねばならない。したがってまた本文では、検討すべき多くの問題を今後に残さざるを得なかったが、研究を方向づけ、基礎的な問題を解明したことによって一歩前進しえたものと信ずる。

## 謝 辞

終りに臨み、本研究を行なうに際し終始御懇切な御指導、御鞭撻を賜った京都大学工学部衛生学教室岩井重久教授、御指導、御助言を賜った京都大学原子炉実験所筒井天尊教授、衛生工学教  
井上頼輝助教授、厚生省環境衛生局公害課大塩敏樹課長補佐をはじめ、厚意ある御協力を頂いた  
射線衛生工学講座の方々、御支援を頂いた衛生工学教室の方々に深甚の謝意を表する次第である